EVANICE TORRES FERNANDES

NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA COLOIDAL COMO AGENTE DA
QUÍMICA DA PARTE ÚMIDA NA FABRICAÇÃO DE PAPEL

São Paulo
2013

EVANICE TORRES FERNANDES

NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA COLOIDAL COMO AGENTE DA
QUÍMICA DA PARTE ÚMIDA NA FABRICAÇÃO DE PAPEL

Dissertação apresentada a Escola
Politécnica da Universidade de
São Paulo para obtenção do título
de Mestre em Ciências

Área de Concentração:
Engenharia Química

Orientador:
Prof. Dr. Song Won Park

São Paulo
2013

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência do seu orientador.

São Paulo, 13 de fevereiro de 2013

Evanice Torres Fernandes

Prof. Dr. Song Won Park

FICHA CATALOGRÁFICA

Fernandes, Evanice Torres

Nanopartículas da sílica coloidal como agente da química da parte úmida na fabricação de papel / E.T. Fernandes. -- São Paulo, 2013.

151 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1. Papel 2. Retenção 3. Drenagem 4. Floculação I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II. t.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Song Won Park pela dedicação, paciência e estímulo que iniciou mesmo antes do ingresso na Escola Politécnica.

Ao Professor Dr. Antônio Carlos Silva Costa Teixeira pelo auxílio durante todo o período de estudo e execução do trabalho.

À Suzano Papel e Celulose pelo apoio e recursos disponibilizados na primeira etapa da realização do Mestrado.

À Eka Chemicals pelo apoio e material cedido para realização da parte experimental.

À Erika Alexandra Pereira dos Santos e ao Luciano Fernandes de Santana que foram fundamentais durante a primeira etapa do trabalho na realização dos experimentos na Suzano Papel e Celulose.

Ao Kleber Lanigra Guimarães do Laboratório de Processos Químicos e Tecnologia de Partículas (IPT) pela ajuda com a análise de zeta potencial.

RESUMO

No processo de fabricação do papel, a formação é muito importante, pois impacta na qualidade do produto assim como na maquinabilidade e produção. Para uma boa formação, um sistema de retenção e drenagem com aditivos eficientes é muito importante. Desta forma uma sílica nanoparticulada, devido a sua área superficial, pode ser a diferença neste sistema e na resistência a úmido na fabricação de papel. Através de testes que simulam a floculação padrão (espalhamento de luz dinâmico) tentou-se identificar qual seriam as variáveis (pH, concentração iônica do meio, tamanho de nanopartícula) que influenciariam no processo de floculação assim como verificar qual o mecanismo e o que ocorre com o floco durante a floculação/defloculação/refloculação. Utilizando como modelo uma máquina de papel *offset* que usa fibra de celulose branqueada e carga verifica-se a condição de fabricação (receita) e o sistema de retenção e drenagem utilizado atende os parâmetros de resistência e formação da folha de papel. Constatou-se que o pH exerce uma influência no tamanho do floco formado e que o mecanismo de refloculação, para diferentes tipos de cisalhamento, são diferentes. A concentração ideal de sílica e polímero pode ser otimizada a fim de trazer uma redução de custo e melhoria do processo.

Palavra-chave: Papel. Retenção. Drenagem. Nanosílica. Micropartícula. Sistema de retenção e drenagem. Floculação.

ABSTRACT

In the process of paper manufacturing, formation is important to product quality, runnability and production. To have a good formation, a retention and drainage system with efficient chemicals is important. Thus silica nanoparticles, because their surface area, may be the difference in this systems and wet resistance in the paper manufacture. Using flocculation tests (light dynamic scattering equipment) were identified what conditions (pH, ionic concentration, size particle) had some influence on the flocculation process and verify what is the mechanism and what do happen with the floc during the flocculation/deflocculation/reflocculation. To have an offset paper machine using bleached cellulose and filler, it checked if the mill`s recipe and the retention and drainage system correspond the level of resistance and formation required. I found the pH has had influence in the floc and have had differences in the reflocculation mechanism when submitted to different shears (sonification and stirring). The polymer and silica dosage can be optimized to a saving cost and to improve the process.

Keywords: Paper. Retention. Drainage. Nanosílica. Microparticle. Retention aids systems.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Exemplo de um processo de obtenção de polpa química Kraft de eucalipto	2
Figura 1.2 – Exemplo de um fluxograma do <i>approach system</i> de máquina de papel.....	3
Figura 1.3 – Máquina de papel Fourdrinier. FONTE: Smook (1994).....	4
Figura 2.1 - Estrutura química da celulose. FONTE: Gullichsen; Fogelbolm (1999)	11
Figura 2.2 - Estrutura da microfibrila.....	11
Figura 2.3 - Ilustração das regiões cristalinas e amorfas que compõem a estrutura das microfibrilas. Fonte: Hon; Shiraishi (2001)	12
Figura 2.4 – Imagem do carbonato de cálcio precipitado (Albacar LO) utilizado nos experimentos. Fonte: Site Specialty Minerals – Família Albacar.....	14
Figura 2.5 - Estrutura química da amilose e amilopectina. Fonte: BIGGS, 2006.....	16
Figura 2.6 - Estrutura química das moléculas de poliácridamida. Fonte: Adaptado de BIGGS, 2006	19
Figura 2.7 – Estrutura da sílica de terceira geração utilizada neste trabalho. Fonte: Site Eka Chemical - Sílica NP	21
Figura 3.1 - Ilustração do funcionamento do mecanismo de arranjo/neutralização de cargas. Fonte: BIGGS (2006).....	34
Figura 3.2 – Formação das pontes entre fibras, polímero e outras partículas do meio. Fonte: Sandoz (1974)	37
Figura 3.3 – Adsorção de polímeros e adesão de partículas a fibra. Fonte: Sandoz (1974)	37
Figura 3.4 - Desenho esquemático que mostra a adsorção inicial de um polímero catiônico (altamente carregado e de baixa massa	

molar) e, depois do cisalhamento, ocorre floculação por ponte com o polímero aniônico (baixa carga e elevada massa molar). Fonte: Norell; Johansson; Persson. (2000).....	40
Figura 3.5 - Desenho esquemático que mostra a adsorção inicial, por ponte, da floculação com um polímero catiônico (amido com elevada massa molar ou polímero sintético) e após o cisalhamento, ocorre refloculação com a micropartícula aniônica. Fonte: Norell, Johansson, Persson (2000)	41
Figura 3.6 - Ilustração de como as ligações com micropartículas são mais reversíveis quando estão presentes no sistema. Fonte: Hubbe (2005)	42
Figura 3.7 - Ilustração esquemática do mecanismo complexo de ponte (floculação de rede). Fonte: Norell, Johansson, Persson (2000).....	44
Figura 3.8 – Ilustração de como o recobrimento parcial da fibra com polímero de alta carga pode ser prejudicado quando há terminações bloqueadas. Fonte: Hubbe (2005)	45
Figura 3.9 - Ilustração de como a massa molecular do polímero floculante pode diminuir quando as pontes são quebradas com o cisalhamento hidrodinâmico. Fonte: Hubbe (2005)	47
Figura 4.1 - Esquema de detecção do equipamento. Fonte: Malvern Instruments	60
Figura 4.2 – Representação da incidência de luz na partícula. Fonte: Malvern Instruments	62
Figura 4.3 - Equipamento para medição de demanda iônica. Fonte: Site Elof Hansson.....	65
Figura 4.4 – Estrutura química do Polidadmac. Fonte: Biggs (2006).....	66
Figura 4.5 - Modelo da cela de titulação do titulador. Fonte: Hubbe (2000) .	67
Figura 5.1 – Resultado da curva de dosagem de polímero aniônico com a dosagem de sílica fixa em 2 mg/g PCC	75
Figura 5.2 – Resultado da curva de dosagem de sílica com a dosagem de polímero aniônico fixa 10 mg/g PCC	76
Figura 5.3 – Resultado da curva de dosagem de polímero aniônico tendo com saídas avaliadas a turbidez e o volume drenado	80

Figura 5.4 – Resultado da curva de dosagem de sílica tendo com saídas avaliadas a turbidez e o volume drenado.	80
Figura 6.1 – Distribuição do tamanho do floco x volume obtido no equipamento LDS para o PCC (tempo zero), PCC + polímero (tempo 15 minutos) e PCC + polímero + sílica (tempo 30 minutos)	85
Figura 6.2 – Gráfico do tamanho médio do floco formado submetido a diferentes pHs, tamanho da nanosílica, concentrações de sal e sílica.....	86
Figura 6.3 – Gráfico comparativo dos resultados obtidos do crescimento do floco nas condições da Tabela 6.3.	89
Figura 6.4 – Visualização gráfica dos resultados de tamanho do floco variando o cisalhamento e adição de nanosílica (sonificação x sílica, sem agitação; agitação x sílica, sem sonificação; agitação x sonificação, sem sílica)	91
Figura 6.5 – Visualização gráfica dos resultados de tamanho do floco variando o cisalhamento e adição de nanosílica (sonificação x sílica, com agitação; agitação x sílica, com sonificação; agitação x sonificação, com sílica)	91
Figura 6.6 – Gráfico da superfície de resposta para a interação do tamanho médio do floco com o cisalhamento e adição de nanosílica (sonificação x sílica, sem agitação; agitação x sílica, sem sonificação; agitação x sonificação, sem sílica).....	92
Figura 6.7 – Gráfico da superfície de resposta para a interação do tamanho médio do floco com o cisalhamento e adição de nanosílica (sonificação x sílica, com agitação; agitação x sílica, com sonificação; agitação x sonificação, com sílica).....	92
Figura 6.8 – Gráfico do resultado do teste de drenagem da polpa	95
Figura 6.9 – Gráfico da superfície de resposta para a interação entre as dosagens de sílica, polímero e PCC quando avaliado o volume de água branca drenado.....	99
Figura 6.10 – Gráfico da superfície de resposta para a interação entre as dosagens de sílica, polímero e PCC quando avaliada a turbidez da água branca.....	99

- Figura 6.11 – Gráfico da superfície de resposta para a interação entre as dosagens de sílica, polímero e PCC quando avaliada a interação do potencial iônico medido na água branca..... 100
- Figura 6.12 – Gráfico de contorno da interação entre as dosagens de sílica, polímero e PCC quando avaliado o volume de água branca drenado..... 100
- Figura 6.13 – Gráfico de contorno da interação entre as dosagens de sílica, polímero e PCC quando avaliada a turbidez da água branca. 101
- Figura 6.14 – Gráfico de contorno da interação entre as dosagens de sílica, polímero e PCC quando avaliado o potencial iônico medido na água branca..... 101
- Figura 6.15 – Microfotografia do lado que vai em contato com o feltro (rolo prensa) da folha formada, sendo: A) sem a adição de sílica (topografia ampliada em 500 vezes e 5000 vezes respectivamente); B) com adição de 1500g sílica/t fibra (topografia ampliada em 500 vezes e 5000 vezes respectivamente); e C) com adição de 2000g sílica/t fibra (topografia ampliada em 500 vezes e 5000 vezes respectivamente) 106
- Figura E.1 – Microfotografia da folha formada sem adição de sílica (lado feltro) sendo A) topografia ampliada em 500 vezes, B) retroespelhado, C) ampliação da topografia em 5000 vezes e D) ampliação da topografia em 10000 vezes..... 148
- Figura E.2 – Microfotografia da folha formada sem a adição de sílica (lado tela) sendo A) topografia ampliada em 500 vezes, B) retroespelhado, C) ampliação da topografia em 5000 vezes e D) ampliação da topografia em 10000 vezes..... 149
- Figura E.3 – Microfotografia da folha formada com adição de 1500 g sílica/g Fibra (lado feltro) sendo A) topografia ampliada em 500 vezes, B) retroespelhado, C) ampliação da topografia em 5000 vezes e D) ampliação da topografia em 10000 vezes..... 150
- Figura E.4 – Microfotografia da folha formada com adição de 1500 g sílica/g Fibra (lado tela) sendo A) topografia ampliada em 500 vezes, B) retroespelhado, C) ampliação da topografia em 5000 vezes e D) ampliação da topografia em 10000 vezes..... 151
- Figura E.5 – Microfotografia da folha formada com alto teor de sílica (2000 g/g Fibras - lado feltro) sendo A) topografia ampliada em 500

vezes, B) retroespelhado, C) ampliação da topografia em 5000 vezes e D) ampliação da topografia em 10000 vezes..... 152

Figura E.6 – Microfotografia da folha formada com alto teor de sílica (2000 g/g Fibras - lado tela) sendo A) topografia ampliada em 500 vezes, B) retroespelhado, C) ampliação da topografia em 5000 vezes e D) ampliação da topografia em 10000 vezes..... 153

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 – Técnicas e equipamentos utilizados em estudos de floculação	55
Tabela 4.2 – Técnicas e equipamentos utilizados em estudos de floculação (continuação)	56
Tabela 4.3 – Técnicas e equipamentos utilizados em estudos de floculação (continuação)	57
Tabela 4.4 – Técnicas e equipamentos utilizados em estudos de floculação (continuação)	58
Tabela 4.5 – Técnicas e equipamentos utilizados em estudos de floculação (continuação)	59
Tabela 5.1 – Agentes químicos utilizados e suas características	69
Tabela 5.2 – Agentes químicos utilizados e suas características (continuação)	70
Tabela 5.3 – Equipamentos utilizados durante os testes de floculação, formação de folhas e análise de imagem	70
Tabela 5.4 - Primeira etapa do ensaio de floculação com o teste da sílica coloidal	73
Tabela 5.5 - Primeira etapa do ensaio de floculação com o teste da sílica coloidal	73
Tabela 5.6 - Resultados da curva de dosagem de polímero aniônico com a dosagem de sílica fixa em 2 mg/g PCC	75
Tabela 5.7 - Resultados da curva de dosagem de sílica com a dosagem de polímero aniônico fixa em 10 mg/g PCC	75
Tabela 5.8 – Parâmetros utilizados no teste de floculação/defloculação/refloculação	77
Tabela 5.9 – Características da polpa celulósica que foi utilizada nos ensaios	78
Tabela 5.10 - Resultado da curva de dosagem de polímero aniônico com a dosagem de sílica fixa em 2000 g/t fibra	80

Tabela 5.11 - Resultado da curva de dosagem de sílica com a dosagem de polímero aniônico fixa em 300 g/t fibra.	80
Tabela 5.12 – Delineamento de experimento (superfície de resposta com ponto central) variando concentração de PCC, APAM e sílica 442.....	81
Tabela 5.13 – Delineamento de experimento (superfície de resposta com ponto central) variando concentração de PCC, APAM e sílica 442 (continuação)	82
Tabela 5.14 – Ordem de adição dos químicos e tempos de retenção para o teste.....	83
Tabela 6.1 – Resultados do experimento que verificou a influência da concentração de sal, pH, concentração de sílica na formação do floco formado com PCC, APAM e sílica 442.....	87
Tabela 6.2 – Resultados do experimento que verificou a influência da concentração de sal, pH, concentração de sílica na formação do floco formado com PCC, APAM e sílica 780.....	87
Tabela 6.3 – Resultado do experimento que verificou a floculação, defloculação e refloculação da partícula padrão com condições controladas	88
Tabela 6.4 – Resultados estatísticos da análise da resposta do tamanho médio do floco (μm) em relação a Nanosílica, Agitação e Sonificação no ensaio.....	89
Tabela 6.5 – Resultados estatísticos da análise da resposta do tamanho médio do floco (μm) em relação a Nanosílica, Agitação e Sonificação no ensaio (continuação)	90
Tabela 6.6 – Resultados estatísticos da análise da resposta do tamanho médio do floco (μm) em relação a Nanosílica, Agitação e Sonificação no ensaio.....	90
Tabela 6.7 – Resultados dos testes realizados no <i>Britt Jar</i> simulando concentração de PCC, quantidade de polímero e de sílica. Estudo estatístico superfície de resposta	95
Tabela 6.8 – Resultado da análise estatística da resposta do volume (água drenada) com relação ao PCC, Polímero e Nanosílica dosados no ensaio	96

Tabela 6.10 – Resultado da análise estatística da resposta da demanda iônica com relação ao PCC, Polímero e Nanosílica dosados no ensaio	98
Tabela 6.11 – Resultado dos testes físicos realizados nas folhas formadas com diferentes teores de sílica.	104
Tabela A.1 - Resultado da análise estatística da igualdade das médias e desvios padrão dos resultados obtidos no experimento.....	135
Tabela A.1 - Resultado da análise estatística da igualdade das médias e desvios padrão dos resultados obtidos no experimento (continuação).....	136
Tabela B.1 – Resultado, a cada minuto, do crescimento do floco durante a floculação/defloculação/refloculação do PCC, Polímero PL 8660 e Sílica NP 442.....	138
Tabela B.1 – Resultado, a cada minuto, do crescimento do floco durante a floculação/defloculação/refloculação do PCC, Polímero PL 8660 e Sílica NP 442 (continuação).....	139
Tabela B.1 – Resultado, a cada minuto, do crescimento do floco durante a floculação/defloculação/refloculação do PCC, Polímero PL 8660 e Sílica NP 442 (continuação).....	140
Tabela B.1 – Resultado, a cada minuto, do crescimento do floco durante a floculação/defloculação/refloculação do PCC, Polímero PL 8660 e Sílica NP 442 (continuação).....	141
Tabela C.1 – Resultados da análise de tamanho de partícula das sílicas, e do sobrenadante do final do teste de floculação, refloculação e defloculação.....	142
Tabela C.2 – Resultados da análise de potencial zeta da água branca de etapas diferentes do processo de drenagem do ponto central da superfície de resposta do planejamento de experimento de retenção e drenagem (18 PCC, 0,30 g PL 8660/g de PCC e 1,5 g NP 442/g de PCC).....	143
Tabela D.1 – Resultados do teste completo realizado no <i>Britt Jar</i> simulando concentração de PCC, quantidade de polímero e de sílica...	145
Tabela D.1 – Resultados do teste completo realizado no <i>Britt Jar</i> simulando concentração de PCC, quantidade de polímero e de sílica (continuação).....	146

NOMENCLATURA

Å	Ångström
A.C.	Antes de Cristo
AKD	Dímero de alquil ceteno
APAM	Poliacrilamida aniônica
ASA	Anidrido alquil succínico
ATC	Coletor de lixo iônico
°C	Grau Celsius
CMC	Carboximetil celulose
coarseness	Massa por metro linear de fibra de celulose
CPAM	Poliacrilamida catiônica
Da	Dalton
D.C.	Depois de Cristo
DLVO	Derjaguin-Landau e Verwey-Overbeek
DSC	Substâncias dissolvidas e coloidais
ed.	Edição
g	Grama
g/L	Grama por litro
g/m ²	Grama por metro quadrado
g/mol	Grama por mol
g/t	Grama por tonelada
g/ton	Grama por tonelada
µm	Micrômetro
meq/g	Miliequivalente por grama
meq/L	Miliequivalente por litro
M	Molar
mM	Milimolar
nm	Nanômetro
nm ²	Nanômetro quadrado
PAC	Policloreto de alumínio
PAE	Resina poliamidaamina epicloridrina

PCC	Carbonato de cálcio precipitado
PEI	Polietilenoimida
PEO	Óxido de polietileno
PFS	Polisulfato férrico
%	Por cento
rpm	Rotações por minuto
SBA	Bloqueadores de sítio ativo
2 nd	<i>Second</i>
s ⁻¹	Dividido por segundo
s	Segundo
t	Tonelada
ton	Tonelada

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

NOMENCLATURA

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Fabricação de papel e a importância da química de parte úmida	1
1.2	Objetivos do trabalho	6
1.3	Estrutura da dissertação	7
2	REVISÃO DA LITERATURA	10
2.1	Introdução	10
2.2	Materiais integrantes ao processo de fabricação de papel	10
2.2.1	Fibra celulósica	10
2.2.2	Cargas minerais	13
2.2.3	Aditivos químicos	14
2.2.3.1	Agentes para resistência a seco	15
2.2.3.2	Agentes para resistência a úmido	17
2.2.3.3	Colagem	17
2.2.3.4	Poliacrilamidas	18
2.2.3.5	Sílicas coloidais	20
2.2.3.6	Fatores e substâncias limitantes	22
2.2.3.7	Superfície e química coloidal	23
2.2.3.8	Demanda iônica das fibras	28
2.2.3.8.1	Substâncias coloidais dissolvidas	28
2.2.3.8.1.1	Eletrólitos	29
2.2.3.8.1.2	Demanda catiônica na fase aquosa	30
2.2.3.8.1.3	Coletores de lixo iônico (ATC)	30
2.2.3.8.1.4	pH	31
3	MECANISMOS DE RETENÇÃO E DRENAGEM.....	32
3.1	Introdução	32
3.2	Mecanismo de floculação por neutralização de cargas.....	33
3.3	Mecanismo de floculação por <i>patch</i> ou mosaico.....	35

3.4	Mecanismo de floculação por pontes	35
3.5	Mecanismo de floculação por floculação complexa	38
3.5.1	Floculação complexa com dois polímeros	40
3.5.2	Floculação complexa com micro ou nanopartícula	41
3.5.3	Floculação complexa por rede (network).....	43
3.5.4	Floculação complexa por bloqueio de sítios	44
3.6	Influência do cisalhamento hidrodinâmico.....	46
3.7	Cinética	48
3.8	Drenagem	50
3.9	Sistema dual de retenção.....	52
4	TÉCNICAS ANALÍTICAS	55
4.1	Espectroscopia de difração de luz	60
4.1.1	Teorias de aproximação.....	62
4.2	Medição de retenção.....	63
4.3	Medição de carga iônica	65
5	MATERIAIS E MÉTODOS	68
5.1	Materiais.....	69
5.2	Equipamentos utilizados	70
5.3	Preparo das soluções.....	71
5.4	Floculação.....	72
5.4.1	Interferentes na floculação	72
5.4.2	Ensaio de floculação, defloculação e refloculação	74
5.4.2.1	Curva de dosagem	74
5.4.2.2	Teste de floculação, defloculação e refloculação	76
5.5	Simulação de retenção e drenagem da máquina de papel	77
5.5.1	Suspensão de fibras	77
5.5.2	Curva de dosagem de polímero e sílica	79
5.5.3	Teste de retenção	81
5.5.4	Medição de demanda iônica.....	83
5.5.5	Medição de turbidez	83
5.6	Caracterização das folhas formadas	83
5.6.1	Formação de folhas e teste físicos	83
5.6.2	Microfotografias de superfície	84

6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	85
6.1	Floculação.....	85
6.1.1	Interferentes na floculação	85
6.1.2	Floculação, defloculação e refloculação	88
6.1.2.1	Discussão dos resultados.....	93
6.2	Simulação de retenção e drenagem da máquina de papel	94
6.2.1	Discussão dos resultados	102
6.3	Caracterização das folhas formadas.....	104
6.3.1	Formação de folhas e teste físicos.....	104
6.3.2	Microfotografia	105
7	CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	107
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	109
APÊNDICE A – ESTUDO ESTATÍSTICO DA VARIÂNCIA DO TESTE DE AVALIAÇÃO DE INTERFERENTES DA FLOCULAÇÃO		135
APÊNDICE B – RESULTADO COMPLETO DO EXPERIMENTO DE FOCULAÇÃO/DEFLOCULAÇÃO/REFLOCULAÇÃO ..		138
APÊNDICE C – TESTES COMPLEMENTARES (ZETA POTENCIAL DA ÁGUA BRANCA E TAMANHO DAS PARTÍCULAS NANOMÉTRICAS)		142
APÊNDICE D – DADOS DO TESTE DE RETENÇÃO E DRENAGEM		145
APÊNDICE E - CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DA FOLHA DE LABORATÓRIO		147

1 INTRODUÇÃO

1.1 Fabricação de papel e a importância da química de parte úmida

Historicamente¹ a primeira vez que se tem notícia da fabricação de papel contendo conceitos similares aos atuais, foi na China em aproximadamente 100 A.C. Mas devemos lembrar de que a arte de fabricar papel foi desenvolvida independentemente em diversos lugares, como por exemplo na mesoamérica² ao longo do Império Asteca e Maia cujo registro mais antigo é datado, por enquanto, em 660 D.C. Desde esta época o papel vem deixando de ser produzido artesanalmente para se tornar em uma *commodity*.

Sua fabricação é um processo complexo que envolve, primeiramente, o estudo genético e o plantio sustentável das árvores em grandes áreas. Após o corte mecanizado (grandes máquinas são utilizadas para corte, retirada da casca, galhos e ramas), esta madeira é transportada até as fábricas para a obtenção da celulose e o branqueamento das fibras. A madeira tem como componentes maiores, celulose, lignina e hemicelulose, além de extrativos e outros componentes menores. Portanto, atualmente, a matéria-prima principal de papel é a fibra celulósica proveniente da madeira, pela remoção da lignina. Muitas vezes esta fibra passa por uma sequência de branqueamento.

Há vários processos de obtenção destas fibras de celulose e o processo atual predominante é o *Kraft*. No Brasil, em 95% do processo *Kraft* utiliza-se eucalipto³. Esta celulose é obtida através do processo de cozimento da

¹ Hunter, D. Papermaking. The history and techniques of an ancient craft. Dover Publ., 1978.

² Um pouco dessa história de papel como bem de troca, tributo e oferta escrava, é citada em Mark, R.E.; Habberger Jr, C.C.; Borch, J.; Lyne, M.B. Handbook of Physical Testing of Paper. Marcel Dekker, 2nd ed. 2002.

³ Uma fonte de informação recomendada aqui é Bracelpa - Associação Brasileira de Fabricantes de Celulose e Papel - www.bracelpa.org.br.

vendida em blocos para a fabricação de papel e outros fins ou, no caso das fábricas integradas, é bombeada dos tanques de estocagem para o sistema da máquina de papel.

A fabricação de papel inicia quando a celulose é desagregada, em meio aquoso, nos tanques da preparação de massa. Essa massa é bombeada para os refinadores (discos com superfície ranhurada que impactam a fibra e modificam, fisicamente, a sua morfologia) para um tratamento mecânico das superfícies das fibras, melhorando a ligação entre estas fibras no papel. Após o refino, a massa chega ao circuito de aproximação ou *Approach System* (figura 1.2). É nesta etapa que os agentes químicos são adicionados à suspensão de fibras, em fluxo contínuo e serão discutidos no item 2.2 deste trabalho. Nesta etapa a massa está com consistência de 0,5% indo em direção à caixa de entrada. Smook (1994) cita que a primeira máquina de papel foi a do tipo Fourdrinier ilustrada na figura 1.3.

Figura 1.2 – Exemplo de um fluxograma do *approach system* de máquina de papel

Figura 1.3 – Máquina de papel Fourdrinier. FONTE: Smook (1994)

A caixa de entrada é o primeiro elemento da máquina de papel e tem a função de eliminar a turbulência excessiva no circuito da massa, igualar o fluxo do alimentador, estabilizar a velocidade desse fluxo e enviar a massa celulósica para tela de formação do papel (mesa formadora). A mesa é composta por telas com aberturas pequenas (200 *mesh*) onde é formado um tapete de fibras orientadas. Através do vácuo, a água é drenada e a folha de papel é então formada. A essa água, que é o efluente da máquina de papel, damos o nome de água branca. Esta folha úmida é tracionada para a área de prensas onde mais água será removida antes de submetê-la a secagem por calor na sessão de secagem. Nesta etapa o papel possui 45% de umidade.

A sessão de secagem é composta por uma série de rolos aquecidos a 120°C protegidos por capotas térmicas, onde o papel passa por entre eles (tendo assim contato dos dois lados da folha) e seca uniformemente. O papel, no final desta etapa, tem de 4 a 10% de umidade e a folha segue para a colagem superficial para conferir resistência à absorção de água através da aplicação de 1 a 3 g/m² de solução de amido.

Caso o papel tenha revestimento (cartão – papel com três camadas sendo as camadas externas de celulose e interna de pasta mecânica ou *couché* – papel com uma única camada de celulose), ainda recebe a aplicação de *coating*, na aplicadora de tinta, para melhoria da superfície do papel e de impressão. Se o papel, como por exemplo *offset*, não necessitar de recobrimento, segue direto para a sessão da calandra (sem receber nenhum recobrimento com tinta).

A calandragem do papel é feita por dois rolos de aço polidos, que fazem o acabamento do papel, deixando a superfície mais lisa e com brilho. Normalmente, quando calandrado, o papel perde espessura, pois há uma compactação física do papel por pressão e segue para a bobinadeira (este papel é bobinado produzindo rolos jumbo e serão cortados posteriormente). A venda pode ser feita em bobinas ou em folhas.

A eficiência da formação da folha e qualidade do produto final depende também dos produtos químicos adicionados para dar resistência ao papel, reter as fibras de celulose e outras partículas adicionados no *Approach System*.

Quando falamos em retenção e drenagem devemos considerar todo o sistema que é composto por um polímero e partículas coloidais (como por exemplo a sílica). São estes químicos que vão auxiliar na formação dos flocos na mesa formadora e facilitar a passagem da água quando aplicado o vácuo, reter assim, fibras e cargas de interesse. Sem estes produtos, a remoção da água não seria eficiente, sobrecarregando os cilindros

secadores. Isso reduz a velocidade de fabricação e, consequentemente, tem-se a perda de produção. Além disso, acarreta um papel com má formação, que ainda pode causar defeitos de impressão, baixa resistência a úmido e a seco.

1.2 Objetivos do trabalho

Durante a produção de papel todas as etapas são importantes, mas destacam-se aqui as duas, que na visão da presente autora do Trabalho são as mais essenciais ou necessárias:

- ✓ O que ocorre no *approach system*
- ✓ A retenção e a drenagem na mesa formadora

Isso porque tudo que foi introduzido no processo (fibras, finos, carbonato de cálcio precipitado, agentes de resistência, alvejante óptico, matizante) deve ser retido na folha de papel. O material não retido é drenado junto com a água branca e gera problemas, seja porque retorna ao sistema através do fechamento do circuito de águas da máquina de papel como lixo iônico ou indo para o efluente da fábrica gerando perda de matéria prima e aumento da demanda química de oxigênio. Por isso, tem-se a necessidade crescente de desenvolver sistemas de retenção estáveis, menos sensíveis às variações que ocorrem na região *wet end*. Tais desenvolvimentos não são possíveis sem um profundo conhecimento da dinâmica (mecanismos) das interações que ocorrem entre os materiais adicionados no sistema de fabricação de papel em especial de dois materiais: o polímero de retenção e a micro/nanopartícula. Por outro lado, a formação da folha de papel deve mostrar uma boa drenagem ao longo da tela formadora, o que ainda é um compromisso entre a boa retenção dos materiais junto com as fibras de celulose e a boa drenagem da água branca.

Este trabalho tem como **objetivo** estudar a atuação da sílica nanoparticulada em sistemas de retenção e drenagem, neutralização das cargas do sistema e seu impacto na resistência final do papel.

Decorrente deste estudo tem-se como objetivos específicos:

- ✓ Avaliar a interação da nanosílica com o carbonado de cálcio precipitado e a poliacrilamida aniônica (utilizados na fabricação de papel) com alguns interferentes (presentes no processo de fabricação) como pH, concentração de sal, tamanho e concentração da nanopartícula utilizando a técnica de espectroscopia de difração de luz;
- ✓ Avaliar o comportamento dos flocos de carga mineral quando submetidos à força de cisalhamento controlada (floculação, defloculação e refloculação) também utilizando a técnica de espectroscopia de difração de luz;
- ✓ Avaliar o mecanismo de floculação (macrofloculação) simulando a parte úmida da máquina de papel, em *Britt Jar*, e a interação da matéria prima da fabricação de papel com as nanosílicas;
- ✓ Avaliar se a utilização da nanosílica altera a qualidade (resistência a seco) do papel fabricado.

1.3 Estrutura da dissertação

A dissertação foi desenvolvida de acordo com a estrutura indicada a seguir:

Capítulo 1: Apresenta uma introdução a fabricação de papel e a importância da química da parte úmida neste mesmo processo de fabricação.

Capítulo 2: Inicia a revisão da literatura sobre os conceitos básicos que envolvem a fabricação de papel e seus materiais (fibras, agentes de resistência a úmido e a seco, agentes de colagem, polímeros, sílicas

coloidais, substâncias coloidais dissolvidas) e teoria de interação na superfície. A fim de trazer um conhecimento sobre os materiais, foram abordadas as características dos produtos químicos mais relevantes para a retenção e drenagem da água branca. Nesta seção também foram abordadas as teorias de ligações químicas.

Capítulo 3: Este capítulo continua a revisão de trabalhos relevantes já publicados com atenção aos mecanismos de retenção de finos de fibras, cargas minerais e outras substâncias que ocorre no *approach flow system* e na caixa de entrada da máquina do papel, e a drenagem da água branca na tela da máquina de papel.

Capítulo 4: Apresenta, inicialmente, dados da literatura sobre princípios e aplicação de técnicas como espectroscopia de difração de luz para o monitoramento do crescimento de flocos formados com carbonato de cálcio precipitado (PCC); simulação de retenção e drenagem utilizando o *Britt Jar* para medir a eficiência de processo de retenção e drenagem; assim como o princípio e fundamentos da medição de demanda iônica.

Capítulo 5: Descreve os materiais e métodos de experimentos e análises adotados para verificar o crescimento do floco formado com PCC durante o experimento de floculação, defloculação, refloculação. Também são apresentados os métodos utilizados para simulação de retenção e drenagem, medição de demanda iônica e turbidez para obtenção dos resultados deste trabalho.

Capítulo 6: Apresenta os resultados obtidos nos testes com equipamento de espectroscopia de difração de luz frente a diversas condições de pH, sal e sílica. Mostra também como foi o comportamento do floco formado quando sofre cisalhamento e a discussão destes resultados frente a teoria encontrada. Outros pontos abordados são os resultados obtidos com a simulação da drenagem e retenção da máquina de papel e a caracterização das folhas formadas em laboratório.

Capítulo 7: Apresenta as conclusões sobre os resultados obtidos durante a floculação, simulação de retenção e sugestões para trabalhos futuros a serem realizados.

Capítulo 8: Reúne as principais referências bibliográficas utilizadas para o desenvolvimento deste estudo.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Introdução

Na fabricação de papel a parte úmida da máquina é uma das etapas mais importantes e afetam a qualidade do produto final. Neste processo da química da parte úmida ocorrem muitas interações, mecanismos e reações que devem ser compreendidos para se obter o melhor desempenho dos químicos adicionados.

Uma folha de papel não é composta apenas de fibras de celulose, e sim dentro dessa matriz de fibras, coloca-se cargas minerais e aditivos químicos com funções específicas para melhorar propriedades específicas durante a fabricação e nas propriedades de usos finais deste papel. Estes aspectos foram abordados a seguir.

Finalmente discutimos nesta revisão bibliográfica as novas gerações de sílica utilizadas na fabricação de papel e papel cartão, já em dimensões nanométricas, e este trabalho visa entender a interação deste material com as fibras, polímeros e outros químicos adicionados.

2.2 Materiais integrantes ao processo de fabricação de papel

2.2.1 Fibra celulósica

A madeira possui polissacarídeos de cadeia linear com unidades de β -D-anidroglicopiranosose ligadas por ligações do tipo 1,4, a celulose (HON; SHIRAISHI, 2001; SILVA *et al*, 2009) como mostra a figura 2.1.

Figura 2.1 - Estrutura química da celulose. FONTE: Gullichsen; Fogelbolm (1999)

A partir das interações entre as moléculas de glucose, sucessivas estruturas são formadas, dando origem à parede celular da fibra: micelas, agrupamento das cadeias em feixes, microfibrilas, agregados de micelas, fibrilas e agregados de microfibrilas que também podem ser denominados de microfibrilas (cada macromolécula ocupa aproximadamente uma área transversal de $1 \times 0,5 \text{ nm}^2$) como mostra a figura 2.2.

Figura 2.2 - Estrutura da microfibrila

Segundo Hon e Shiraishi (2001), o fenômeno das ligações ocorre através de forças mecânicas, físicas e químicas, mas entre os monômeros de glucose ocorrem forças de Van der Waals e pontes de hidrogênio.

Portanto, as microfibrilas que compõem as fibras, resultantes do arranjo das moléculas de celulose, são constituídas de regiões cristalinas, altamente ordenadas, e amorfas, desordenadas (figura 2.3).

Figura 2.3 - Ilustração das regiões cristalinas e amorfas que compõem a estrutura das microfibrilas. Fonte: Hon; Shiraishi (2001)

As regiões cristalinas são resultados da ação combinada da biopolimerização e cristalização da celulose comandada por processos enzimáticos.

A proporção entre as regiões cristalina e amorfa determinam o grau de cristalinidade e as características dimensionais dos domínios cristalinos.

Com característica hidrofílica, a superfície da fibra é heterogênea (em escala nanométrica é rugosa) e incha quando suspensa em água (RUNDLÖF; WÅGBERG, 2004).

A massa celulósica é composta por fibras de celulose, finos e cargas. No processo de fabricação da celulose, a oxidação das hidroxilas da molécula de celulose gera os grupos carboxila (do tipo de ácido urônico) originando as cargas negativas nas fibras. No entanto, uma grande parte das cargas são perdidas por dissolução da lignina e dos ácidos polissacarídeos. Outras

cargas negativas, tais como grupos sulfônicos, são introduzidos durante o cozimento com sulfito. Este processo também tem subprodutos como substâncias dissolvidas e coloidais (DCS) que influenciam fortemente nos produtos químicos catiônicos adicionados (há a formação de polieletrólitos complexos pois os DCS reagem com os polímeros antes das fibras).

Finos não retidos recirculam e serão submetidos ao refino desnecessário e excessivo, que não só reduz suas propriedades de resistência, mas também prejudica a drenagem (NORELL; JOHANSSON; PERSSON, 2000).

2.2.2 Cargas minerais

Gaudreault *et al* (2009) sugerem que as cargas ou *fillers* são adicionados de 3 a 30% em peso na massa celulósica para conferir ao papel propriedades ópticas (alvura e opacidade), redução de custo, aumentar imprimibilidade (através da absorção de líquidos), melhorar estabilidade dimensional e lisura. Estas cargas podem ser minerais (carbonato de cálcio natural ou precipitado, argilas, giz e talco) ou especiais (dióxido de titânio, sílica precipitada, silicatos e algumas argilas estruturadas). A escolha do tipo da carga tem relação com o desempenho (alvura e opacidade) e custo, sendo estas cargas naturais mais baratas que as fibras.

O carbonato de cálcio precipitado (PCC) em sua forma escalenoédrica (figura 2.4) é a partícula natural mais utilizada, conferindo menor perda de resistência ao papel quando comparado com outros tipos de PCC. Uma desvantagem é que causa a redução do *bulk* (densidade aparente) do papel e o possível *stress* em algumas áreas da folha através de falhas, o que diminui a resistência do papel.

Albacar® PCC	HO	5970	LO
Tamanho (μm) 1 μm	1.3	1.9	2.2
Área superficial (m^2/g)	12	7	6

Figura 2.4 – Imagem do carbonato de cálcio precipitado (Albacar LO) utilizado nos experimentos. Fonte: Site Specialty Minerals – Família Albacar⁴

Conforme mencionado por Casey (1981), os pigmentos utilizados devem ser retidos, o máximo possível, para evitar problemas como carga de poluição no efluente, porém para isso o valor de retenção deve ser alto, combinando eletrocinética com forças mecânicas que podem ser:

- ✓ Retenção do pigmento por filtração ao tentar passar pelo emaranhado de fibras
- ✓ Ligação mecânica por imperfeições da parede celular da fibra
- ✓ Adsorção do pigmento na superfície da fibra
- ✓ Atração capilar dos pigmentos nos poros da fibra
- ✓ Co-floculação do pigmento com as fibras e químicos.

2.2.3 Aditivos químicos

A fim de melhorar o desempenho do processo e qualidade do papel, alguns desenvolvimentos foram feitos no processo de fabricação. A adição de aditivos químicos para melhoria da retenção e drenagem são a chave para essa melhoria desde os anos 70.

⁴ Informação retirada do site <http://www.specialtyminerals.com/paper/products-and-applications-for-paper/paper-applications/albacar-pcc-family/>

Historicamente, o sulfato de alumínio foi o primeiro agente químico a ser utilizado como retentor de finos e cargas, auxiliando na redução de perdas de fibras e na ativação do sistema de colagem. Porém, nenhum aditivo químico é eficiente sem o entendimento da circulação dos finos, cargas e a interação entre todas as partículas do meio.

O primeiro sistema de retenção e drenagem a surgir foi o monocomponente baseado em poliacrilamida catiônica modificada ou etilenoimina que flocula através do mecanismo de pontes ou mosaico. Com a chegada de máquinas com velocidade mais alta e maior força de drenagem da água, houve a necessidade de sistemas mais eficientes nascendo assim os sistemas multicomponentes. Estes utilizam micro ou nanopartículas (colóides aniônicos como a sílica) e polímeros catiônicos, interagindo com as partículas do meio e resultando em uma melhor formação do papel e retenção dos finos, cargas as fibras (WÅGBERG; WINTE, 1995). No meio no qual prevalece o pH neutro um sistema de retenção e drenagem multicomponente é mais eficiente (AU; THORN, 1995).

Alguns fatores que determinam a escolha dos químicos para uma máquina de papel como: o pH, o tipo e a quantidade dos químicos adicionado no *wet end* (a presença de poliamidaamina epicloridrina como agente de resistência a úmido requer uma poliacrilamida aniônica como agente de retenção) (AU; THORN, 1995). Porém, a alteração da retenção pode também ser devida a abertura da caixa de entrada ou a eficiência do filtro (WÅGBERG; WINTE, 1995).

2.2.3.1 Agentes para resistência a seco

O amido foi e ainda é muito utilizado para melhorar a resistência a seco de papéis, sendo adicionado para compensar a redução da resistência devido a

adição de cargas ou devido as fibras de celulose de baixa qualidade (recicladas em sua maioria). (WÄGBERG; WINTER, 1995)

Este material atóxico e biodegradável atua aumentando as ligações fibra-fibra e fibra-aditivo-fibra (pontes de hidrogênio com os grupos hidroxila). Proveniente de várias fontes (milho, mandioca, batata, beterraba, por exemplo), pode ser natural ou oxidado (catiônico ou aniônico).

Como aditivo, na química da parte úmida da máquina, o amido utilizado tem baixo grau de substituição e é fornecido em pó devido à facilidade de abertura da cadeia. A cadeia polimérica de amilose e amilopectina (figura 2.5) é aberta através do cozimento, a 95°C aproximadamente, em água por 25 minutos. Com o resfriamento, as cadeias se alinham e o número de pontes de hidrogênio entre as cadeias de amido aumenta, ficando com alta massa molar e facilitando a gelificação.

Figura 2.5 - Estrutura química da amilose e amilopectina. Fonte: BIGGS, 2006.

Outros agentes de resistência a seco como poliacrilamidas modificadas e polivinilaminas podem ser utilizadas para suprir falhas como na diminuição de adsorção com o aumento da densidade de carga do amido, perda da eficiência do amido e da produtividade quando utiliza amido na *size press* e

também, quando utiliza fibras com densidade de carga mais alta. (WÅGBERG; WINTER, 1995)

2.2.3.2 Agentes para resistência a úmido

Historicamente, o primeiro produto a ser utilizado com a finalidade de manter as propriedades de resistência do papel úmido, ou quando submetido a umidade, foi a resina de uréia formaldeído, sendo substituída posteriormente pela resina melaninaformaldeído e pela resina poliamidaamina epicloridrina (PAE). No mercado, também, existem outros polímeros como poliacrilamidas tratadas com glioxal e amido dialdeído.

O mecanismo de adsorção dos agentes de resistência é similar à adsorção dos polieletrólitos às fibras, porém com cargas mais altas (quando comparado ao amido catiônico) e menor sensibilidade (quando comparado aos eletrólitos e colóides) (WÅGBERG; WINTER, 1995).

2.2.3.3 Colagem

Conforme Casey (1981) e Smook (2002), a colagem interna confere ao papel resistência à penetração de líquidos adicionando agentes químicos ao papel. A forma clássica de colagem utilizava o resinato de alumínio precipitado hidrofóbico (resina ácida ativada por íons alumínio) mas este produto não era estável quando se adicionava carga ao papel. Desta necessidade surgiu dois tipos de cola: AKD (dímero de alquil ceteno) para papel cartão ou ASA (anidrido alquil succínico) para papel de imprimir e escrever, adicionados na parte úmida da máquina. Ambos reagem com os grupos hidroxila da celulose dando a resistência à água, porém é necessário

controlar a demanda do sistema e a eficiência de retenção para um bom andamento de máquina.

A diferença entre as duas colas não está somente na fórmula química. A emulsão de AKD age em pH de 6,5 a 8,5 formando ésteres (reação um pouco mais lenta quando comparado com a ASA). Já o ASA pode ser utilizado em pH um pouco mais baixo (próximo a 5) e sua emulsão perde a eficiência em poucas horas, com uma cura rápida em meio alcalino e não sofre interferência dos íons alumínio.

Em máquinas de papel com sistema de circulação de água fechado (faz-se reuso da água) há alta concentração de eletrólitos, substâncias dissolvidas e coloidais que diminuem significativamente a eficiência do AKD e ASA devido à baixa retenção da cola, contudo o desempenho da cola pode ser melhorado aumentando a carga estabilizadora da emulsão da cola; limpando o sistema de água branca; e adicionando agentes de colagem na *size press* e *wet end* (WÄGBERG; WINTER, 1995).

2.2.3.4 Poliacrilamidas

As poliacrilamidas fazem parte de uma grande gama de polímeros floculantes que tem a função de agregar partículas em grandes aglomerados e atuar no sistema de retenção prevenindo a perda do material particulado.

Na fabricação de papel, os floculantes são utilizados para prevenir perda de fibras, finos e cargas durante o processo, ao mesmo tempo em que estes, através dos flocos formados presentes na estrutura aberta entre as fibras na folha tende ainda a resultar na boa drenagem da água do processo. Conforme Casey (1981), o uso de polímeros como floculantes iniciou na década de 40, com sua descoberta e a funcionalização da melamina formaldeído. Porém, a primeira utilização da poliacrilamida foi em 1955.

As poliacrilamidas são produzidas através de monômeros de acrilamida, figura 2.6. A copolimerização com sais de sódio originam os polímeros aniônicos (APAM) e com aminas quaternárias, os catiônicos (CPAM) (BIGGS, 2006)

Figura 2.6 - Estrutura química das moléculas de poliacrilamida. Fonte: Adaptado de BIGGS, 2006

Nos dias atuais, as poliacrilamidas, aliadas às nanopartículas, são largamente utilizadas como agentes flocculantes no sistema de retenção e drenagem, sendo oferecidas em diferentes pesos moleculares e cargas iônicas, tamanho e distribuição do tamanho, volume da partícula, condições de mistura e operação (BIGGS, 2006), devido a modificação de seus grupos carboxilas por hidrólise alcalina. Como o polímero tem uma grande quantidade de terminações iônicas livres (para ligar com outras moléculas como fibras e cargas) e de média a alta massa molar, formam grandes aglomerados através das interações eletrostáticas. Independente da carga, o polímero (catiônico ou aniônico) é adsorvido na superfície da partícula. Gaudreault *et al* (2009) comenta, similar ao Biggs (2006), que a poliacrilamida aniônica (APAM) induz fortemente a agregação de PCC possivelmente através da ligação por pontes destes polímeros.

A maior parte da literatura trata da aplicação de micropartículas aniônicas em conjunto com um polímero catiônico de alta massa molar. Ovenden,

Xiao, Wiseman (2000) apresentaram em seu trabalho a aplicação de sílica coloidal catiônica com polímero aniônico na floculação de caulim.

Além de floculação de finos e cargas minerais, a utilização de um polímero busca a melhoria da ligação fibra-fibra, da resistência da ligação interna e também busca proporcionar uma rápida drenagem da água, secagem rápida e a melhor formação.

2.2.3.5 Sílicas coloidais

Conforme Unger e Kumar (2000) a sílica sol-gel é da década dos anos 20. Na década de 80, os processos de obtenção foram otimizados e sílicas nanoestruturadas foram sintetizadas. Com este avanço, a sílica nanoparticulada foi introduzida na indústria de papel com o objetivo de melhorar a retenção do amido catiônico (com amilose de cadeias lineares e a amilopectina altamente ramificada) adicionado na parte úmida da máquina. A sílica é pequena o suficiente para penetrar na estrutura deste amido até a amilopectina, ligando fibras, finos, carga e formando flocos de baixa densidade com baixa resistência ao cisalhamento. A sílica neutraliza a carga catiônica adsorvida nas moléculas de amido, eliminando a tendência dos finos e cargas de ficarem separados pela repulsão catiônica das moléculas de amido, formando flocos densos. Nesta época, ainda não se aplicavam polímeros sintéticos de alta massa molar, e sim, amidos para floculação, retenção e drenagem.

A última geração de sílica desenvolvida nos anos 90 tem área superficial variada e diferentes estruturas para atender as aplicações específicas, especialmente com altos níveis de condutividade e alta demanda iônica. As sílicas utilizadas industrialmente têm a área superficial aumentada devido à redução do tamanho da partícula para escala nanométrica (próximo de 3 a 2

nm de diâmetro - figura 2.7). A modificação da superfície destas pequenas “esferas” permitiu a sua utilização em diversas condições da fabricação de papel de modo duas vezes mais eficiente em relação à sílica anterior (FISH, 2005a).

Em sistemas de retenção e drenagem esta sílica apresenta vantagens, pois tem uma partícula de forma muito próxima à esférica, possui dois grupos funcionais (silanol e siloxane), distribuição topológica com grande quantidade de grupos na superfície. Em suspensão de nanopartículas, na qual o tamanho da partícula é aproximadamente equivalente à espessura da camada de Debye, a proteção vem da força eletrostática da carga da partícula vizinha (BLUTE *et. al*, 2007). Estas sílicas nanoparticuladas podem ser obtidas por hidrólise e condensação de tetra-alcoxissilanas. Jesionowski; Tepper; Krysztafkiewicz (2007) apresentam outro método de produção de sílica em meio de emulsão.

Figura 2.7 – Estrutura da sílica de terceira geração utilizada neste trabalho.
Fonte: Site Eka Chemical - Sílica NP⁵

A adição desta nanopartícula é benéfica não só para a retenção das partículas, neutralização das cargas do sistema, a formação do floco, a redução da dosagem de agentes químicos depois de algumas horas de

⁵ Informação retirada do site <http://www.ekachemicals.com.br/papel.asp>

operação, mas também na drenagem da água do sistema mantendo estável a consistência da massa, vazão da caixa de entrada, abertura de lábios (abertura da caixa de entrada por onde sai a suspensão de fibras) e espelho d'água (formado pela água da suspensão de fibras). Uma boa drenagem também garante uma melhora na prensagem e secagem da folha aumentando a produtividade e a resistência da folha (HUBBE, 2005b; FISH, 2005b e YAN; DENG, 2000).

Conforme Blute *et al* (2009 e 2007), os grupos Si-OH formam vários pontos de ligação com formação de pontes de hidrogênio no complexo $\text{Si}(\text{OH})_n$. Esta força de solvatação é estabilizada por partículas coloidais hidrofóbicas, porém orgânicos diferentes, grupos metálicos, impurezas, íons provenientes do sistema afetam a superfície reativa da sílica.

Como em processo real existe uma adsorção consecutiva na superfície de fibra celulósica devido ao alto grau de recirculação de água branca do processo de fabricação de papel, que contém fibras, finos, materiais colidais e materiais dissolvidos, além do próprio polieletrólito catiônico dosado no processo, Rundlöf; Wågberg (2004) simulam essa adsorção em torno da superfície de sílica, em etapas consecutivas, de PolyDMDAAC, material dissolvido, material coloidal, PolyDMDAAC e etc., formando multicamadas em torno desta sílica.

Larsson (1999) analisa o tamanho e a forma da nanosílica por diversas técnicas instrumentais, para analisar a assimetria de partículas coloidais de sílica.

2.2.3.6 Fatores e substâncias limitantes

A química da parte úmida é afetada pelas substâncias originárias da madeira, principalmente, em fábricas com sistema de água branca fechado.

Ao estudar a demanda química de oxigênio e demanda catiônica de polpas provenientes de *softwoods* e *hardwoods* verificou-se que a fração com maior massa molar (extrativos e fragmentos de fibras) apresenta uma maior demanda, competindo com as fibras pela adsorção do polímero de retenção (poliacrilamida). Outras substâncias como amidos não iônicos, amidos catiônicos também concorrem na adsorção (AU; THORN, 1995).

Os extrativos são produtos naturais que conferem proteção contra insetos, fungos, ataques biológicos e que são liberados durante o processo de deslignificação (RUNDLÖF; WÅGBERG, 2004). Eles compõem parte da dispersão coloidal na fabricação do papel e podem se dividir em: ácidos graxos e ésteres de glicerídeos (gorduras), terpenos e terpenóides incluindo resinas ácidas, esteróis, ésteres de ácidos graxos e ceras (RUNDLÖF; WÅGBERG, 2004; GUYARD; CHABOT; DANEULT, 2007). Outros polímeros como polissacarídeos, fragmento de lignina de baixa massa molar, lignina, pectina também estão presentes e fazem parte desta dispersão. Devido a sua natureza aniônica quando dispersos em água, influenciam negativamente a maquinabilidade, causando depósitos na máquina e diminuição da qualidade do papel, resistência e alvura (ligados à adsorção destes colóides na superfície da fibra).

2.2.3.7 Superfície e química coloidal

Tipos de interação dentro do sistema coloidal que causam a floculação das partículas podem ser

- √ Eletrostática (ou coulômbica)
- √ Pontes de hidrogênio
- √ Hidrofóbico
- √ Ligação covalente
- √ Forças de Van der Waals.

Os agentes químicos de retenção e drenagem agem, principalmente, através de interações eletrostáticas ou por pontes de hidrogênio, porém também podem ocorrer outros tipos de interações como hidrofóbicas e estéricas. Durante a floculação as interações interfaciais mais comuns que ocorrem entre as fibras e o meio são: eletrostática, Van der Waals e pontes de hidrogênio (BLANCO, NEGRO, TIJERO, 2001; HOLMBERG, 1997).

As forças eletrostáticas (forças de Coulomb) surgem da atração de átomos carregados eletricamente com cargas opostas (cátions e ânions) formando um par iônico. A energia potencial resultante da interação é

$$\Phi^{EI} = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon r} \quad (2.1)$$

onde q_i é a carga dos átomos ou moléculas, ϵ é a constante dielétrica do meio e r é a distância entre átomos ou moléculas.

As forças de Van der Waals são forças covalentes, mais fracas, entre as moléculas e podem ser do tipo de dipolo-dipolo ou forças de London.

As forças de dipolo-dipolo são atrações elétricas entre moléculas polares que se orientam. Desta forma, a extremidade positiva fica próxima à extremidade negativa da outra molécula formando uma ligação mais fraca.

As forças de London (força de dispersão ou dipolo induzido) são muito fracas e responsáveis por manter unidas moléculas não polares, a baixas temperaturas, no estado sólido. Trata-se da formação de um momento dipolar instantâneo, assimétrico, originado pela flutuação da posição das cargas eletrônicas. Este deslocamento temporário da nuvem eletrônica tende a repelir os elétrons do átomo vizinho, convertendo-o a um dipolo temporário. Como a atração é muito fraca, instantes depois a distribuição de cargas nos dois átomos se modifica. Em geral quanto maior a molécula e mais elétrons tiver, mais forte serão as forças de London (RUSSEL, 1994).

Na interação entre duas fases, principalmente, quando uma das fases é a água (líquido polar), os íons livres serão distribuídos na interface gerando uma diferença de potencial. Se a outra fase (que pode ser um sólido) for carregada negativamente, esta carga será equilibrada por íons carregados positivamente, devido à eletroneutralidade. A distribuição de cargas de um tipo (muito perto da superfície) e íons de carga oposta difusamente distribuídos (fora da camada interna) forma uma dupla camada elétrica.

Quando duas superfícies carregadas aproximam-se em um meio com eletrólitos, uma interação denominada de comprimento de Debye $1/\kappa$ torna-se significativa, na qual o contra-íon da dupla camada elétrica começa a sobrepor-se. A estabilização eletrostática é descrita pela teoria DLVO (NORELL; JOHANSSON; PERSSON, 2000).

De acordo com a teoria DLVO (Derjaguin-Landau e Verwey-Overbeek) a energia potencial entre as partículas é obtida como resultante da força de atração e da força de repulsão originada da dupla camada elétrica ao redor das partículas, cuja intensidade depende do potencial da superfície e da distribuição das cargas opostas que se encontram no meio da dispersão. Este resultante dá origem a esta curva de energia potencial em relação à distância (d) entre as superfícies das duas partículas em interação como mostra a figura 2.1.

A curva (B) mostra duas regiões nas quais podem ocorrer agregação das partículas, uma próxima da superfície ($d \rightarrow 0$) camada mínimo primário, e uma distância ($d > 0$) onde energia potencial apresenta um mínimo (chamada mínimo secundário, por exemplo, da ordem de $d \approx 200 \text{ \AA}$). Nessas regiões, as forças de atração estão mais presentes do que as de repulsão (por isso energia potencial resultante negativa). Note nessa curva (B) que existe uma região de máximo de energia potencial, o que significa máximo resultante de repulsão, ou energia de barreira. Para as distâncias menores do que este pico máximo, as partículas se atraem e a coagulação ocorre em mínimo primário (NORELL; JOHANSSON; PERSSON, 2000).

Figura 2.1 – Ilustração de energia potencial de interação total das partículas pela teoria DLVO. Fonte: Biggs (2006).

A coagulação é descrita por vários processos de agregação que são induzidos geralmente pela adição de eletrólitos. É a forma simples e barata de tratar colóides. Devido a isso, a fim de melhorar a eficiência do estágio de floculação, um coagulante (PAC por exemplo) é dosado antes do polímero. Com o aumento do tamanho das partículas a serem agregadas é necessário uma menor quantidade de polímero e uma floculação mais rápida (BIGGS, 2006).

A adição de altas concentrações de eletrólitos, acima do necessário para induzir a coagulação, tem pouco benefício na aglomeração pois tem-se ausência de sítios adicionais para adsorção específica.

Deve-se lembrar que no sistema de água branca do processo de fabricação de papel tem-se partículas de diversos tamanhos, formas e com características químicas diferentes. Estes sólidos são divididos em sólidos suspensos e colóides. As partículas coloidais têm de 1 nm a 10 µm e os sólidos suspensos são maiores que 10 µm (separados com métodos de filtração ou gravitacional).

Em geral, (BIGGS, 2006), colóides são estabilizados na presença de uma dupla camada iônica, que envolve as partículas e compensam qualquer carga disponível da superfície. A capacidade de estabilização desta dupla camada está relacionada à concentração em excesso de íons nela e na sua extensão para a superfície. A concentração de íons na camada é controlada pelas cargas da superfície enquanto que na extensão da superfície para fora desta concentração é governada pela complexa relação, envolvendo a concentração do eletrólito ao fundo e a carga de contra-íons.

A extensão da dupla camada é dada pelo comprimento de Debye $1/\kappa$ em que:

$$\kappa \propto (z^2 c_0)^{1/2} \quad (2.2)$$

que depende da concentração do eletrólito (c) e da carga do contra-íon (z). Altas concentrações iniciais de eletrólitos irão suprimir a extensão da dupla camada. A relação entre carga e efetividade do contra-íon na promoção da coagulação é complexa.

A teoria padrão de colóides implica na estabilidade da dispersão coloidal aquosa e é controlada por um balanço na repulsão da dupla camada e na atração da força de dispersão de Van der Waals. Obviamente, a supressão

da dupla camada permite a interação da força de Van der Waals para dominar e agregar. A supressão da dupla camada e adsorção específica do contra íon na superfície da partícula pode causar agregamentos através da neutralização da carga superficial. Este método de indução da estabilidade é mais complexo pois a absorção específica não pode ocorrer sob todas as circunstâncias e usando íons multivalentes, carga reserva também pode ocorrer resultando na reestabilização.

2.2.3.8 Demanda iônica das fibras

Demanda catiônica é a medida da quantidade de cargas negativas disponíveis em uma suspensão de fibras (cargas provenientes dos grupos carboxílicos dissociados da superfície da fibra) e pode ser expressa como meq/g ou meq/L. Ela indica a quantidade de carga oposta necessária para alcançar a eletroneutralidade. Sua medição é necessária pois a adsorção dos aditivos dependem desta demanda na fibra. A demanda aumenta com o aumento do pH (uma vez que os grupos carboxílicos tornam-se mais dissociados). Íons polivalentes, presentes nas matérias primas como o cálcio e o de complexos de alumínio têm forte atração pelos grupos carboxílicos das fibras e ficam fortemente ligados, competindo com os polímeros pela adsorção na superfície da fibra. Isso pode ser melhorado adicionando polímeros com densidade de carga maior, pois têm melhor competitividade na adsorção na fibra (NORELL; JOHANSSON; PERSSON, 2000).

2.2.3.8.1 Substâncias coloidais dissolvidas

Um problema que pode ocorrer é a grande quantidade de material coloidal e substâncias dissolvidas, durante a aplicação do agente de retenção. Estas substâncias provenientes da madeira (lignina, extrativos lipofílicos, hemicelulose) e que estão presentes na água branca, têm grande afinidade

com o polímero, necessitando assim, uma quantidade maior do agente de retenção para realizar a floculação. A adição de coletores de lixo iônico auxilia na remoção destas substâncias (AU; THORN, 1995).

Este material dissolvido e coloidal influencia negativamente a retenção e eficiência de desidratação. Estas substâncias podem ser subdivididas em:

- √ Inorgânicas e sais orgânicos de baixa massa molar
- √ Compostos orgânicos aniônicos dissolvidos de massa molar média
- √ Material coloidal aniônico.

2.2.3.8.1.1 Eletrólitos

Eletrólitos inorgânicos e íons orgânicos de baixa massa molar (como acetatos), reduzem a eficácia dos polímeros catiônicos e a sua interação eletrostática com as fibras. A condutividade dos sais na água branca atua como barreira das cargas eletrostáticas, mudando a conformação de polieletrólitos. Um distúrbio proveniente de eletrólitos não será compensado aumentando a quantidade de polímero, e sim pelo aumento da densidade de carga do polímero que irá recuperar a atração eletrostática e, portanto, o seu desempenho. Polímeros de baixa cationicidade, tais como amido catiônico são, conseqüentemente, mais afetados pela condutividade elevada do que pelos polímeros à base de PEI - polietilenoimida (NORELL; JOHANSSON; PERSSON, 2000).

A adição de sal (NaCl) influencia na floculação. O cloreto de sódio é um dos sais mais utilizados para fornecimento de sódio livre no sistema de fabricação de papel, porém o trabalho de Gaudreault *et al.* (2009) mostrou que o sal não induz a formação dos flocos, mas sim os polímeros, que se comportarão diferentemente devido à concentração do tampão dado pelo sal.

2.2.3.8.1.2 Demanda catiônica na fase aquosa

Os polímeros dissolvidos e o material coloidal aniônico são frequentemente chamados de "lixo aniônico" e aumentam a demanda catiônica do sistema. Estas substâncias são originárias da madeira (ácidos hexanurônicos, ácidos graxos, carboidratos, por exemplo) ou do revestimento introduzido através das aparas e portanto são de natureza diferente da demanda catiônica de sólidos tais como fibras e cargas minerais.

As substâncias coloidais e o material dissolvido de alta massa molar têm a capacidade de formar complexos com os polieletrólitos ligando-se aos sítios ativos do polímero. Isto reduz a carga efetiva de ligação do polímero e a sua adsorção à fibra perdendo parcialmente a função de ligação. A forma de compensar a perda é adicionando uma quantidade maior de polímero. O material de baixa massa molar (substâncias dissolvidas) tem obviamente menos poder de complexação, mas ainda compromete o desempenho de aditivos, principalmente catiônicos, que contribuem com a condutividade.

Com o tratamento da água branca, as substâncias coloidais, material de elevada massa molar e substâncias dissolvidas podem ser retidos, deixando o circuito de água e reduzindo a demanda química de oxigênio (NORELL; JOHANSSON; PERSSON, 2000).

2.2.3.8.1.3 Coletores de lixo iônico (ATC)

Os coletores de lixo iônico são utilizados para sequestrar as substâncias limitantes e dar flexibilidade ao processo de retenção na escolha do polímero. Estes coletores também capturam íons inorgânicos como cálcio, magnésio e sulfato que podem ser prejudiciais, em altas concentrações, e

assim reduzir a demanda catiônica e a interação destas substâncias perturbadoras com os polímeros.

Acredita-se que este produto atua por adsorção em sítios aniônicos das fibras, comumente atacado pelo polímero, através de mecanismos de pontes ou por contato do polímero na fase aquosa (a alta condutividade da água branca é um indicativo deste mecanismo) (AU; THORN, 1995).

A maneira mais eficaz de minimizar os efeitos negativos das perturbações causadas por polímeros e colóides aniônicos é tratando o sistema com polímeros altamente catiônicos de baixa massa molar, tais como poliaminas, PEI, POLIDADMAC ou fontes inorgânicas de alumínio (policloreto de alumínio).

Os ATCs orgânicos devem ser prioritariamente utilizados quando o objetivo é reduzir a demanda catiônica na superfície da fibra (bloqueio de sítio), porém têm um efeito negativo sobre a eficiência do OBA (alvejante óptico). Já o ATC inorgânico (PAC ou alumínio) deve ser utilizado quando se deseja reduzir a demanda catiônica das substâncias perturbadoras sendo compatível com OBA (NORELL; JOHANSSON; PERSSON, 2000).

2.2.3.8.1.4 pH

O pH do processo influencia na floculação e seu controle é necessário, mesmo que só isso não baste. Todas as reações químicas e interações coloidais sofrem influência, em alguma extensão, do pH deste meio. Solubilidade de polímeros coloidais e de substâncias dissolvidas, conformação e mecanismos dominantes da ação floculante de polímeros, a ação de inorgânicos tais como PAC e outros, são casos para enumerar algumas demonstrações dessa influência (NORELL; JOHANSSON; PERSSON, 2000).

3 MECANISMOS DE RETENÇÃO E DRENAGEM

3.1 Introdução

A coagulação simples também pode ser interpretada com os conceitos apresentados no capítulo anterior. Outra forma de aglomeração simples, com ou sem adição de polímero, é a homofloculação, como por exemplo floculação da carga mineral ou floculação apenas de fibras. Este primeiro, a homofloculação de uma carga mineral, que é uma microfloculação, é muito utilizada para estudo das características de um aditivo químico de floculação, mas não é o que interessa isoladamente em processo de fabricação de papel. Mais ainda, a homofloculação dada por aglomeração direta entre as fibras celulósicas, que é uma macrofloculação, deve ser evitada ao máximo.

Idealmente busca-se que ao longo da superfície das fibras celulósicas haja retenção de partículas e substâncias coloidais distribuídas mais uniformemente possível, em modo de heterofloculação. Nesse processo, o mecanismo dominante é por pontes. São vários os mecanismos de retenção: por neutralização da carga ou coagulação, *patch* ou mosaico, ponte, floculação complexa, e floculação por rede que serão descritos adiante.

Os seguintes fatores influenciam o processo de floculação: cisalhamento turbulento (força hidrodinâmica), propriedades físicas (massa molecular do polímero, tamanho e efeito tridimensional da nanopartícula, volume do polieletrólito, tamanho de sua cadeia ou baixa massa molar, médio ou alto do polímero, densidade catiônica, aniônica ou não iônica de carga, potencial zeta da micropartícula, adsorção de polímero ao longo das superfícies), e de propriedades químicas (grupo funcional, forças de ligação química, equilíbrio ácido/base, estrutura molecular). Outros interferentes como o pH, condutividade, tempo de contato, intensidade da turbulência e principalmente a carga iônica do sistema (sais inorgânicos catiônicos

provenientes da recirculação da água industrial) também afetam o processo de floculação.

Só podemos dizer que um sistema de retenção é eficiente quando características como a cinética, a estrutura dos flocos, a força e a capacidade de refloculação (também chamado reversibilidade) estão equilibradas (ANTUNES *et al*, 2008; GÄRDLUND; WÅGBERG; GERNANDT, 2003; GAUDREAU *et al*, 2009; RUNDLÖF; WÅGBERG, 2004; GERNANDT *et al*, 2003; HUBBE, 2005; BIGGS, 2006). O trabalho de Van de Ven e Alince citado por Norell, Johansson, Persson (2000) mostrou que o equilíbrio na heterofloculação entre as partículas pequenas e grandes depende do equilíbrio entre as forças coloidais e hidrodinâmicas. O cisalhamento resultante da turbulência no fluxo quebrará as ligações do floco fibra-fibra.

Os flocos formados pelos mecanismos de floculação foram divididos em duas categorias "macios" ou "duros" (dependendo de sua capacidade de suportar a turbulência na máquina de papel). Os flocos macios são menos resistentes ao cisalhamento e tem limitação quanto ao refloculante utilizado para o mesmo nível de retenção (quando comparado aos duros) criados por adição de sais ou polímeros de baixa massa molar. Os flocos duros criados por polímeros de alta massa molar e sistemas com dois polímeros são fortes e dão uma excelente retenção em níveis elevados de cisalhamento, mas após redispersão/refloculação, a retenção diminui. O aumento do tamanho do floco geralmente diminui a densidade dos flocos e a sua força (NORELL; JOHANSSON; PERSSON, 2000).

3.2 Mecanismo de floculação por neutralização de cargas

No arranjo e neutralização de cargas ou *charge-patch* a floculação ocorre através da neutralização das cargas (carga zero) da superfície da partícula

por forças atrativas induzidas pelas cargas opostas do polímero que é adsorvido na superfície da partícula (figura 3.1).

Figura 3.1 - Ilustração do funcionamento do mecanismo de arranjo/neutralização de cargas. Fonte: BIGGS (2006).

É importante considerar neste mecanismo a razão de adsorção, distribuição resultante dos segmentos de polímero na região de interface, cargas interfaciais causadas pela adsorção, efeito do pH e concentração eletrolítica do meio na adsorção, desequilíbrio do processo, estabilidade química e física do polímero e estabilidade física dos flocos formados (BIGGS, 2006). A neutralização de cargas é saturada pela super dosagem (ao aumentar a adição do floculante para além do ponto de neutralização da carga os componentes são redispersos).

Este mecanismo é favorecido durante condições de desequilíbrio, baixa cobertura da superfície e quando há uma alta força iônica no meio. Os flocos formados são conhecidos por serem reversíveis “in natura” (quando exposto a alto cisalhamento) e pela alta tendência de refloculação após cisalhamento.

Os agentes de retenção e drenagem mais utilizados para retenção iônica são sais de alumínio e seus auxiliares de retenção são geralmente compostos altamente catiônicos de baixa massa molar que diminuem a carga líquida para zero. São por exemplo, cátions polivalentes (espécies de

polialumínio), polietilenoimina, polidadmac, poliaminas, epicloridrina poliamidaamina.

Um fator a considerar na escolha dos polímeros neste tipo de mecanismo é a penetração do polímero para dentro dos poros das fibras (NORELL; JOHANSSON; PERSSON, 2000).

3.3 Mecanismo de floculação por *patch* ou mosaico

Este mecanismo eletrostático ou mosaico de carga foi introduzido por Kasper e Gregory como citado por Norell, Johansson, Persson (2000). Em princípio, a floculação ocorre através da interação entre os sítios com cargas opostas sobre as diferentes partículas com distribuição de carga desigual devido à adsorção incompleta do polímero carregado (a superfície tem cerca de 50% ou menos de cobertura com uma floculação ótima). Estes polímeros possuem pesos moleculares em torno de 10^5 a 10^6 Da (Dalton ou g/mol) e dão flexibilidade a zona de floculação. Alguns exemplos destes polímeros são: polietilenoimina, poliacrilamida de menor massa molar e poliamina.

A floculação por mosaico é sensível ao cisalhamento, mas as partículas refloculam facilmente.

3.4 Mecanismo de floculação por pontes

Os polímeros utilizados para floculação por pontes tem alta massa molar (cadeias grandes em solução, tipicamente acima de 10^6 Da), que interagem com um número máximo de partícula, resultando em flocos abertos e sedimentos volumosos (NORELL; JOHANSSON; PERSSON, 2000).

Como citado por Biggs (2006), Hubbe (2005) e Norell, Johansson, Persson (2000) este mecanismo ocorre através das pontes ou ligações no qual o

polímero é adsorvido na superfície da fibra e partículas do meio, foi proposto em 1952 por Ruehrwein e Ward. A pré-adsorção do polímero na superfície tem uma conformação de *loops* e caudas que se projeta em direção à solução e pode ligar com uma segunda partícula. Porém, Healy e La Mer observaram que há um limite na taxa de floculação introduzindo o conceito de cobertura parcial da superfície, em 50%, como condição ótima para ocorrer a floculação. Já Gregory implantou o conceito de desequilíbrio da flo

culação (modelo no qual a floculação ocorre somente quando a partícula com superfície livre encontra uma superfície que possua um polímero ativado adsorvido com longas caldas e *loops*. Não ocorre refloculação por mecanismos de pontes, e sim por algum mecanismo mais fraco, como o mosaico (BIGGS, 2006 e NORELL; JOHANSSON; PERSSON, 2000).

As ligações formadas através da adsorção do polímero na superfície da fibra e das partículas do meio são mostradas nas figuras 3.2 e 3.3. Como a conformação da cadeia adsorvida do polieletrólito é dependente do tempo, a cinética de adsorção e a adsorção dinâmica das camadas são importantes. O limite de cobertura da partícula é dependente da concentração de sal, desde que a dupla camada eletrostática externa da partícula exerça a função de uma barreira repulsiva que aumenta o tamanho da partícula. A adsorção de massa na camada aumenta com a adsorção secundária da sílica. A baixas concentrações de sal, a adsorção ocorre em menos de 50% da cobertura do polímero na sílica, indicando que a repulsão eletrostática prejudica a adsorção da sílica coloidal pela superfície (à medida que aumenta a concentração de sal, a espessura da dupla camada diminui (ENARSSON; WÅGBERG, 2008).

Figura 3.2 – Formação das pontes entre fibras, polímero e outras partículas do meio. Fonte: Sandoz (1974)

Figura 3.3 – Adsorção de polímeros e adesão de partículas a fibra. Fonte: Sandoz (1974)

Quando polímeros polidispersos com baixa massa molar são adsorvidos pela superfície estas cadeias tendem a ser deslocadas por cadeias longas (quando começam a acumular próximo à interface). Cadeias com uma alta fração de componentes de alta afinidade irão adsorver preferencialmente na superfície e a polidispersividade afetará na cinética de adsorção do polímero.

Quando duas superfícies cobertas com polieletrólitos se aproximam na solução, o polieletrólito adsorvido na camada modifica as forças entre as superfícies. As camadas espessas e densas de polímero adsorvido causam repulsão eletrostática de longo alcance e ou de natureza histérica entre as superfícies, conduzindo a uma suspensão estável. Em coberturas parciais de superfície, o polímero pode formar pontes entre as superfícies de diferentes partículas resultando na floculação.

O mecanismo é dominante em concentrações baixas ou intermediárias de polímeros (de 10 moléculas de polímero por partícula) pois tende a adsorver com um alto grau de *loops* e caudas na conformação e está limitado à cobertura de, aproximadamente, 50% da superfície da partícula. Após cobertura, começa a saturar com as cadeias do polímero. O conceito das pontes de polímero entre superfície foi estendido para incluir cadeias cruzando no meio plano entre duas superfícies (BIGGS, 2006; HUBBE, 2005).

O tempo de vida será controlado pela área superficial relativa, concentração do polímero, tamanho do polímero, energia de adsorção do polímero na superfície sólida, e frequência de colisão entre partículas. Uma alta concentração de partículas levará a uma alta frequência de colisão e a um incremento de polímero no estado ativo (BIGGS, 2006).

O processo de floculação iniciado por polímeros de alta massa molar utilizam mecanismos de ligações por pontes e são auxiliadas por micro ou nanopartículas (HUBBE, 2005).

3.5 Mecanismo de floculação por floculação complexa

Uma série de eventos ocorrem na floculação sendo primeiro a dispersão do polímero, colisão partículas/polímero, adsorção do polímero, reconformação, colisão partícula/partícula, desestabilização da partícula, agregação

partícula/partícula, crescimento da estrutura do aglomerado, sedimentação/espessamento e desaguamento.

A chave de tudo é a adsorção do polímero na partícula. Sob condições adequadas, as teorias de equilíbrio têm sido mostradas para descrever a adsorção. É conhecido que a adsorção de polímeros de alta massa molar é essencialmente irreversível e cada polímero tem múltiplos pontos de ligação fazendo com que a energia de adsorção total seja grande. Para dessorção, um polímero deve efetivamente desligar todos segmentos simultaneamente o que é uma situação improvável.

Em geral flocculantes são designados por ter pontos mais adsorventes na cadeia que outros produtos, favorecendo o controle químico. O que tende a gerar um polímero adsorvido com conformação de caudas e *loops* que serão estabilizados com o tempo (relevante para floculação e sedimentação) (BIGGS, 2006).

A adsorção de polímeros na interface é estabilizada ou desestabilizada por sistemas coloidais. Por trás da força de interação entre o grupo de polímeros e a superfície, a solubilidade do polímero em solução é fundamental para a adsorção na estrutura da camada e a conformação da cadeia adsorvida na interface. Outro parâmetro que afeta a característica de adsorção da camada é a polidispersividade e a massa molar do polímero. Para polieletrólitos fracos, o efeito do pH deve também ser levado em consideração, assim como o efeito da densidade de carga e a força de interação eletrostática (SENNEFORS, 2006).

Segundo Norell, Johansson, Persson (2000), estes mecanismos complexos de floculação por pontes foram identificados e divididos em:

- √ Floculação com dois polímeros
- √ Floculação com nano e micropartículas
- √ *Network* (rede) de floculação

✓ Bloqueio de sítios por floculação por ponte

3.5.1 Floculação complexa com dois polímeros

Os sistemas que utilizam múltiplos polímeros baseiam-se em um polímero catiônico (polietilenoimina, polidadmac ou amido catiônico) e um polímero aniônico (poliacrilamida aniônica). Geralmente, o polímero catiônico é adicionado primeiro floculando as fibras aniônicas e cargas. Depois da quebra dos flocos (cisalhamento), o polímero aniônico é adicionado formando novas ligações por ponte entre os fragmentos catiônicos, flocos (figura 3.4).

Figura 3.4 - Desenho esquemático que mostra a adsorção inicial de um polímero catiônico (altamente carregado e de baixa massa molar) e, depois do cisalhamento, ocorre floculação por ponte com o polímero aniônico (baixa carga e elevada massa molar). Fonte: Norell; Johansson; Persson. (2000)

3.5.2 Floculação complexa com micro ou nanopartícula

O primeiro sistema de nanopartículas a aparecer no mercado foi o da sílica coloidal combinada com amido catiônico. A adição de sílica melhora a retenção e drenagem, a formação e a resistência a seco. Este mecanismo de floculação segue o modelo de floculação complexa e é reversível.

Nestes sistemas, um polímero como amido catiônico ou poliacrilamida é combinado com uma partícula aniônica como a sílica coloidal ou alumina. Recentemente, micropartículas com base em polímeros orgânicos (poliacrilamidas, celuloses e lignosulfonatos) também foram introduzidas. Na aplicação padrão, o polímero catiônico é introduzido primeiro e flocula as fibras e cargas por ponte. Após o cisalhamento (os flocos são redispersos) a nano ou micropartícula aniônica é adicionada para refazer as ligações formando flocos fortes, pequenos e densos (figura 3.5). Em alguns casos, a nanopartícula aniônica pode ser adicionada após um polímero aniônico.

Figura 3.5 - Desenho esquemático que mostra a adsorção inicial, por ponte, da floculação com um polímero catiônico (amido com elevada massa molar ou polímero sintético) e após o cisalhamento, ocorre refloculação com a micropartícula aniônica. Fonte: Norell, Johansson, Persson (2000)

O tamanho da micro ou nanopartícula e estrutura tridimensional da sílica influenciam na floculação, pois quanto menor a partícula, maior será sua área superficial e consequentemente maior o número de sítios de ligação com o polímero e as fibras no primeiro estágio da floculação. Por este motivo, sistemas de micropartícula mostram alto nível de reversibilidade após submetidos a alto grau de cisalhamento o que pode promover, no restabelecimento do floco, formação de poros na folha, boa retenção de finos devido a colisões quando as fibras vêm juntas na formação da folha como mostra figura 3.6. Isso explica porque suspensões coloidais são instáveis formando sedimentos de baixa densidade e a adição de sílica coloidal rende flocos mais resistentes ao cisalhamento tendo uma baixa taxa de decaimento da floculação durante agitação contínua (HUBBE, 2005).

Figura 3.6 - Ilustração de como as ligações com micropartículas são mais reversíveis quando estão presentes no sistema. Fonte: Hubbe (2005)

Isso porque as nanopartículas serão coadsorvidas em cadeia de polímeros pré-adsorvidos ou também associados às cadeias em solução. As propriedades de refloculação obtidas com o sistema ativo contendo nanopartículas são melhores porque as ligações poliméricas são mais elásticas na presença de nanopartículas. Isso aliado à força de interação atrativa mínima para a separação de partícula e as quebras superficiais, causam menor clivagem da cadeia de polímero. Flocos formados por sistemas multicomponentes são mais resistentes ao cisalhamento com baixo

decaimento do tamanho do floco durante o cisalhamento (SENNEFORS, 2006).

As máquinas de papel utilizam em seu sistema de retenção o amido catiônico, poliacrilamida aniônica e nanosílica que permite um grande número de ligações com as moléculas de amido (amido este dependente da densidade de carga da nanopartícula).

A capacidade de refloculação dos sistemas de micropartículas podem favorecer a alta floculação de fibras, mesmo com flocos de tamanho moderado, devido a reversibilidade da floculação. Os flocos formados após cisalhamento são menores e mais compactos (NORELL; JOHANSSON; PERSSON, 2000).

3.5.3 Floculação complexa por rede (*network*)

Este mecanismo de floculação recebe este nome devido as ligações (por pontes de hidrogênio) entre os componentes do sistema (poliacrilamida aniônica com resina fenólica, polietileno ou bentonita) com as fibras. A rede formada prende os finos e cargas (processo de oclusão) conforme mostra a figura 3.7.

Esta ponte de hidrogênio com os íons Ca^{2+} é feita através de ligações eletrostáticas e é predominante em sistemas contaminados onde a alta condutividade suprime as interações eletrostáticas (NORELL; JOHANSSON; PERSSON, 2000).

Figura 3.7 - Ilustração esquemática do mecanismo complexo de ponte (floculação de rede). Fonte: Norell, Johansson, Persson (2000)

3.5.4 Floculação complexa por bloqueio de sítios

Um caso especial de floculação complexa envolve a utilização de agentes bloqueadores de sítios (SBA) para melhorar ligação por ponte através da conformação mais favorável do polímero (NORELL; JOHANSSON; PERSSON, 2000).

Os agentes bloqueadores de sítios ativos são polieletrólitos de baixa massa molar com uma alta densidade de carga catiônica que são adsorvidos pela superfície antes da adição de polímeros de alta massa molar. Esta estratégia é empregada a fim de bloquear as cargas da superfície de forma que os polieletrólitos adotem uma conformação com muitos *loops*: e caudas estendendo-se até a solução. A eficiência máxima na floculação ocorre a

baixas concentrações de polieletrólitos na presença de agentes bloqueadores de sítios. A eficiência da floculação diminui para ambos os sistemas (simples ou complexo) quando a quantidade pré-adsorvida de polímero é alta. No caso de sistemas com quantidade intermediária de polímero a eficiência pode ser aumentada com a inserção de nanopartículas (interação com a sílica). O mecanismo de bloqueio das terminações também pode ser representado pela figura 3.8 (SENNEFORS, 2006).

Figura 3.8 – Ilustração de como o recobrimento parcial da fibra com polímero de alta carga pode ser prejudicado quando há terminações bloqueadas. Fonte: Hubbe (2005)

A força iônica do meio é outro fator importante que afeta a quantidade de polímero adsorvida e a adaptação da conformação da cadeia na superfície da partícula. O aumento da concentração de sal leva à blindagem das interações eletrostáticas (formará uma trama eletrostática, levando ao decréscimo da adsorção) (SENNEFORS, 2006).

O efeito observado com a utilização de SBA possibilita utilizar polímeros de baixa massa molar catiônicos como coletor de lixo aniônico (ATC) para a neutralização e a agregação de substâncias perturbadoras ao sistema de fabricação de papel (NORELL; JOHANSSON; PERSSON, 2000).

3.6 Influência do cisalhamento hidrodinâmico

Como definido por Antunes *et al* (2008), o cisalhamento hidrodinâmico é a força promovida por bombas e pelo fluxo de massa na tubulação durante o processo de produção de papel.

Durante este processo, uma quantidade mínima de agitação é importante para garantir a floculação total do material em suspensão (em um fluxo de massa mais turbulento, à frequência de colisões entre partículas irá aumentar, aumentando assim a possibilidade de interação). A alta força de cisalhamento associada a frequência de colisão, durante as condições de fabricação de papel, afetam a adsorção do polieletrólito (governada pela colisões induzidas pelo cisalhamento e, conseqüentemente, a floculação) e a reconformação (que ocorre após a adsorção do polímero na superfície). Quando o cisalhamento ocorre após a floculação, as forças de cisalhamento sobre os flocos e polímeros irão aumentar, levando à clivagem das pontes (NORELL; JOHANSSON; PERSSON, 2000). Esta força separa finos das fibras em grandes partículas destruindo o floco formado (cadeias muito longas são suscetíveis à pressão mecânica o que poderia destruir o floco sem reconstituição com agitação moderada) conforme ilustra a figura 3.9. O floco destruído pode reflocular novamente quando as forças de cisalhamento diminuem, porém a resistência do floco e refloculação dependem das características do mecanismo de floculação (ANTUNES *et al* , 2008).

Flocos formados por mecanismo de ponte são fortes e mais resistentes ao cisalhamento desde que a energia mecânica possa ser dissipada através de rearranjos interpartículas, o que não ocorre nos flocos rígidos formados pelo mecanismo de mosaico. A mesma explicação é válida para a floculação complexa com micropartícula, que envolve o mecanismo por ponte e também dá flocos pequenos, nos quais o cisalhamento não impõe uma força tão fortemente (as forças hidrodinâmicas atuando no floco são proporcionais ao

quadrado do tempo de cisalhamento da partícula). Significa que a ligação da carga com a fibra não é tão fácil de remover por forças de cisalhamento com fibras ou finos. Em um fluxo turbulento, as fibras tendem a girar e a remover as cargas mais facilmente.

Figura 3.9 - Ilustração de como a massa molecular do polímero flocculante pode diminuir quando as pontes são quebradas com o cisalhamento hidrodinâmico. Fonte: Hubbe (2005)

Em ciclo de floculação, a taxa de cisalhamento na ordem de 360 a 1780 s^{-1} são criados por aumento de velocidade. Em sistemas de retenção com um único polímero, o aumento do cisalhamento diminui a floculação e o tamanho do floco. Já sistemas de micropartículas mostram um aumento da floculação nesta mesma condição e o manutenção do mesmo tamanho de floco em áreas de cisalhamento maiores (NORELL; JOHANSSON; PERSSON, 2000).

O processo de reconformação e penetração nos poros bem como degradação de cadeias de polieletrólitos quando os flocos são quebrados, leva a reduzir a habilidade de refloculação para sistema de floculação polimérico. Devido a este motivo, o polímero é adicionado durante a região de alto cisalhamento, antes da caixa de entrada, enquanto que componentes particulados são adicionados mais tarde.

3.7 Cinética

A cinética de floculação dependerá da frequência de colisão, eficiência de colisão das partículas, força de ligação e forças que atuam para perturbar os flocos.

A frequência de colisão entre as partículas durante o cisalhamento é mais do que milhares s^{-1} e a adsorção do polímero ocorre dentro de uma fração de segundo.

As possibilidades de interação são inúmeras, mesmo em um curto espaço de tempo, variando de milissegundos a segundos, em uma máquina de papel. A adsorção inicial, reconformação e penetração do polímero na superfície ocorre em três passos:

- ✓ Adsorção inicial: A taxa de adsorção é normalmente muito rápida, enquanto há disponível demanda catiônica suficiente para criar a atração eletrostática necessária.
- ✓ Reconformação: O polímero será mais e mais estequiometricamente ligado à fibra e, assim, orienta-se para uma conformação plana.
- ✓ Penetração: À medida em que aumenta o contato com as fibras, o polímero (principalmente linear) migra na estrutura porosa da fibra e interage com grupos carboxílicos internos (processo relativamente mais lento).

A cinética destes processos depende fortemente da massa molar do polímero, enquanto que o tipo de polpa tem pouca influência sobre o comportamento eletrocinético dos polímeros.

As taxas de adsorção diminuem à medida que a massa molar do polímero aumenta (sob condições de difusão controlada). Quanto maior a concentração da carga catiônica do polímero (aumento da força

eletrostática) e a tensão de cisalhamento (por turbulência ou aumento de movimento ortocinético), maior será a taxa de adsorção deste polímero.

As taxas de reconformação dependem da estrutura do polímero, da concentração e da natureza do substrato. Para polímeros sintéticos, a reconformação é da ordem de segundos. Por outro lado, amilopectina catiônica é muito mais lenta na reconformação (leva algumas horas).

Ödberg citado por Norell, Johansson, Persson (2000) relatou as seguintes ordens de grandeza para os diferentes processos com poliacrilamida catiônica de alta massa molar, sob condições turbulentas:

- ✓ Adsorção do polímero <1 s
- ✓ Reconformação com sílica 10 s
- ✓ Segmentação (clivagem) > 20 s
- ✓ Reconformação sobre a celulose 60 s

Se o polímero está dentro de um floco, a difusão determina o tempo de adsorção (por volta de 10 minutos). Isso determina o ponto de dosagem do polímero.

A taxa de reconformação do polímero aumenta com:

- ✓ Redução da consistência da polpa celulósica
- ✓ Aumento da densidade de carga do polímero utilizado
- ✓ Redução da massa molar do polímero
- ✓ Aumento da demanda catiônica sobre as fibras
- ✓ Aumento da força de cisalhamento.

Esta taxa também pode ser drasticamente influenciada pela pré-adição de qualquer polímero de bloqueio que reduza as ligações catiônicas com a fibra. A pré-adição de aditivos funcionais catiônicos (amido catiônico, AKD, aditivo de resistência) podem ter efeitos similares sobre a velocidade da

conformação do polímero, o que explicaria por que seu uso reduz a necessidade de polímeros específicos de bloqueio.

3.8 Drenagem

Uma vez que a água é o veículo de todos os componentes na fabricação de papel, a massa tem consistências aproximadas de 0,3 - 1,5%, torna-se óbvio que a remoção de grandes quantidades de água é a chave para a melhoria da produtividade e da redução dos custos.

Uma drenagem eficiente é definida como a remoção rápida e controlada de água sobre a tela e na seção das prensas. No sistema de retenção, de finos e cargas, uma boa drenagem (na formação da folha pelas fibras) é resultado direto da floculação (devido a coleta de finos e substâncias coloidais na superfície da fibra e ao aumento da área livre para remoção da água). Entretanto, a drenagem excessiva pode causar problemas na máquina de papel como:

- √ Alta porosidade
- √ Furos
- √ Má formação
- √ Redução da resposta ao vácuo sobre as caixas de sucção seca
- √ Aumento da distribuição de fibras na direção Z, reduzindo significativamente parâmetros de resistência como SCT e RCT
- √ Dupla face

A água contida na massa de fibras é dividida em três categorias:

- √ A água livre (está dentro da folha em interstícios e nos capilares entre as fibras e finos).

- ✓ Água absorvida (está fortemente ligada à superfície das fibras por pontes de hidrogênio).
- ✓ Água quimicamente ligada, que faz parte da estrutura química ou cristalina da fibra.

Os fatores que afetam a resistência à drenagem são:

- ✓ A temperatura do material
- ✓ Surfactantes
- ✓ Ar na massa celulósica
- ✓ Consistência da massa celulósica
- ✓ Química de superfície da fibra
- ✓ Finos e substâncias coloidais
- ✓ Polímeros de alta massa molar
- ✓ Floculação
- ✓ pH da massa celulósica

Um aumento na temperatura do material reduz a viscosidade da massa (solução estoque de fibras) e facilita a drenagem. Os surfactantes também aumentam a drenagem, mas podem causar problemas, formando espuma durante a retenção. A presença de ar, finos, substâncias coloidais e polímeros de elevada massa molar podem aumentar a resistência de drenagem através de mecanismos diferentes. O ar bloqueia os poros disponíveis para o fluxo de drenagem de água, assim como os finos e colóides. A floculação influencia a drenagem através da adesão de finos e de substâncias coloidais na superfície da fibra e aumenta a área livre para a remoção de água. No entanto, uma floculação muito forte pode dar flocos volumosos que são muito difíceis de desidratar (NORELL; JOHANSSON; PERSSON, 2000).

3.9 Sistema dual de retenção

O papel é fabricado a partir de uma suspensão aquosa de fibras celulósicas, cuja superfície é, na maior parte, carregada negativamente. Além disso há também os finos celulósicos e cargas minerais que devem ser floculados e retidos pois são menores do que os espaços da tela formadora. Como foi descrito anteriormente, esta floculação atualmente é realizada principalmente por polímeros, denominados também de agentes de retenção.

A forma mais moderna de flocular é o sistema dual, pouco estudado comparativamente a sistemas tradicionais, e geralmente trata-se de adição inicial de um polímero com alta densidade de carga (positiva ou negativa) que flocula por pontes, seguida da adição de micropartículas (carregadas negativa ou positivamente), às quais, naturalmente, seguiria floculação por neutralização. Muitas vezes, tem-se também o uso do sistema dual com polímeros, ou seja, a adição de um polímero de alta carga catiônica e baixa massa molecular e em seguida um polímero aniônico de alta massa molar.

Em sistemas com nanopartículas aniônicas adicionadas após polímeros catiônicos, o entendimento completo dos mecanismos de retenção ainda é uma questão aberta mas possuem algumas características tais como: a massa floculada por polímeros catiônicos após término de uma forte condição de cisalhamento são refloculados em flocos mais densos favorecendo maior drenagem. Esta refloculação, dependendo do tamanho e forma da nanopartícula, envolve uma mistura de mecanismos de micro-neutralização e micro-pontes (LIU; ZHANG, 2011).

Atualmente as nano/micropartículas de sílica coloidal disponíveis comercialmente são todas aniônicas, com raras incursões em patentes para sílica coloidal catiônica. Deve-se lembrar também, que diferente de amostras laboratoriais, o próprio PCC comercial (carbonato de cálcio precipitado) é

fornecido com pré-tratamento catiônico ou aniônico, geralmente através de uma adição prévia de poliacrilamida catiônica ou aniônica, principalmente quando vendidos em solução aquosa (YANG; DENG, 1999).

Para a máquina de papel, a dosagem de polímeros de floculação não se trata apenas de um aumento do tamanho dos flocos, e sim de um controle de tamanho e distribuição de partículas ótimas para a retenção de finos e cargas minerais em balanço com a capacidade de drenagem. A agregação de partículas de PCC carregadas negativamente devido ao lixó aniônico, pode ser induzido por CPAM. Mas de modo interessante, poliacrilamidas aniônicas (APAM) induzem fortemente a agregação de PCC (possivelmente por floculação por pontes com polímeros) e isso pode ser explicado pela adsorção de polímeros pelas superfícies independente da carga iônica (GAULDREAU *et al.*, 2009).

Se a micropartícula é agente para promover uma combinação entre drenagem da água e retenção das partículas, é fácil de demonstrar (HUBBE, 2009) em laboratório que a micro/nanopartícula sozinha quase não tem efeito em floculação (o que já foi explicado pelo fato de seu mecanismo depender da interação com outros aditivos e com as cargas envolvidas, por se tratar de uma neutralização de carga e/ou seguido de uma micro-neutralização e micro-pontes de floculação). Já foi dito aqui que a principal vantagem deste sistema dual é a capacidade de reflocular de modo mais denso após a desagregação por cisalhamento turbulento. Entretanto deve-se frisar que esta não pode ser a única explicação pois ocorrem casos em que a refloculação não se dá na extensão esperada, consistentemente com a visão da floculação por pontes, após um cisalhamento hidrodinâmico vigoroso, e outras vezes ocorre ainda assim uma refloculação forte, sugerindo a participação de floculação por mosaico. Muitas vezes tem que se assumir que a capacidade do polímero como agente floculante pode ter sido degradado durante a quebra hidrodinâmica dos flocos de fibras, ou que os polímeros passaram a ter conformação mais plana e menos suscetível a

formar pontes com superfícies adjacentes. Ou seja, a floculação e refloculação ainda desafia as teorias correntes.

Ainda que poliacrilamida aniônica (APAM) seja de uso corriqueiro, poucos trabalhos e estudos foram realizados quando comparamos com os trabalhos com CPAM. Apesar de ser mostrado que APAM é muito efetiva para reter alguns PCCs comerciais carregados positivamente, em particular na ausência de dispersantes, Hubbe (2009) alerta que é um erro pensar que nesses casos não se possa utilizar também CPAM. Na maioria dos casos, agentes aniônicos e catiônicos devem ser intercambiáveis sempre seguidos de ensaios de avaliação e otimização cuidadosa.

Uma das considerações relevantes, quando se utiliza agentes aniônicos, é por que mecanismos estes aditivos podem se ligar às superfícies das fibras celulósicas. Adsorções significativas foram detectadas com PAM que tem teor de 18% de ácido carboxílico ou 10 - 30% de ácido acrílico (HUBBE, 2009). Mais tipicamente, a aplicação de agentes químicos de retenção dual com APAM envolve, geralmente, um pré-tratamento da massa de fibras celulósicas com um agente altamente carregado catiônicamente, em um conceito denominado de ancoragem.

4 TÉCNICAS ANALÍTICAS

Técnicas de medição e procedimentos experimentais são praticamente indissociáveis aos estudos de floculação, ainda que a interpretação de seus resultados seja extremamente desafiadora conforme visto na revisão bibliográfica, face a diversos mecanismos coexistentes, e a grande variedade de fatores relevantes que influenciam a floculação. A Tabela 4.1, 4.2, 4.3 4.4 e 4.5 mostra algumas técnicas e equipamentos utilizadas em trabalhos voltados à floculação, caracterização, medição de eficiência de retenção/drenagem.

Tabela 4.1 – Técnicas e equipamentos utilizados em estudos de floculação

Técnica	Equipamento	Marca	O que mediu	Referências
Espectroscopia de difração de luz (LDS)	Malvern Mastersize 2000	Malvern Instruments	Crescimento do floco e floculação, defloculação, refloculação	Antunes <i>et al.</i> (2008)
				Rasteiro <i>et al.</i> (2008)
	Hydro 2000S			Gaudreault <i>et al.</i> (2009a e b)
	Coulter LS130 Laser Sizer	Coulter	Tamanho de partícula	Ovenden; Xiaon(2002)
				Ovenden; Xiao, Wiseman (2000)
				Xiao (2006)
Espalhamento dinâmico de luz (DLS)	-	-	Tamanho de partículas	Blute <i>et al.</i> (2009)
	BI-200SM goniômetro + BI-9000AT + Lexel 95-2 laser	Brookhaven Instruments	Tamanho de partículas, potencial zeta, coeficiente de difusão	Blute <i>et al.</i> (2007)
	Zetasizer Nano ZS	Malvern Instruments		Enarsson; Wågberg (2008a e b)
	Goniômetro computadorizado	Malvern Instruments	Tamanho da partícula	Larsson (1999)
	ZetaPlus/Pals	Brookhaven Instruments		Jesionowski; Tepper; Krysztafkiewicz (2007)

Tabela 4.2 – Técnicas e equipamentos utilizados em estudos de floculação (continuação)

Técnica	Equipamento	Marca	O que mediu	Referências
Espalhamento estático de luz (SLS)	Sofica 42000	Wippler and Scheibling	Massa molar dos polímeros e raios dos complexos	Gernandt <i>et al.</i> (2003)
Espalhamento de luz por tempo médio (TLS)	Goniômetro computadorizado	Malvern Instruments	Assimetria de partículas coloidais	Larsson (1999)
BET	-	-	Área superficial específica	Blute <i>et al.</i> (2007)
	ASAP 2010	Micrometrics Instrument Co.		Jesionowski; Tepper; Krysztafkiewicz (2007)
Análise fotométrica da dispersão (PDA)	PDA 2000	Rank Brothers	Alterações no agregados de PCC	Gaudreault <i>et al.</i> (2009a)
Floculação	Câmera CCD de alta velocidade	-	Índice de floculação	Solberg; Wågberg (2003)
Potencial zeta e mobilidade eletroforética	Zetasizer NanoZS	Malvern	Potencial iônico	Antunes <i>et al.</i> (2008)
	ZetaProbe Colloidal Dynamics	Colloidal Dynamics Inc., Warwick		Blute <i>et al.</i> (2007)
	Zetasizer ZS	Malvern Instruments		Guyard; Chabot; Daneault (2007)
	SZP 06	Mütek GmbH		Khosravani <i>et al.</i> (2010)
	-	-		Hubbe (2005c)
	Coulter Delsa 440	Coulter		Ovenden; Xiao (2002)
	Zetasizer 3000	Malvern Instruments		Ovenden; Xiao, Wiseman (2000)
				Yan; Deng (2000)

Tabela 4.3 – Técnicas e equipamentos utilizados em estudos de floculação (continuação)

Técnica	Equipamento	Marca	O que mediu	Referências
Carga iônica	-	Mütek GmbH	Carga iônica da partícula	Gårdlund <i>et al.</i> (2003) Enarsson; Wågberg (2008a)
	PCD 03		Concentração do polieletrólito no sobrenadante	Gaudreault <i>et al.</i> (2009a)
	-		Carga iônica dos complexos em solução	Gernandt <i>et al.</i> (2003)
	-	-		Hubbe (2005c)
	Det. colorimétrica	-		Sennerfors; Solberg; Tibergh (2002)
	-	Mütek GmbH		Solberg; Wågberg (2003)
Jarro para drenagem dinâmica (DDJ)	-	-	Retenção e drenagem	Fish (2005a)
	Britt Jar	-		Khosravani <i>et al.</i> (2010)
	PDA 2000	Rank Brothers		Ovenden; Xiao (2002)
	-	-		Yan; Deng (2000)
Analizador de drenagem dinâmica (DDA)	-	-		Fish (2005a)
Drenabilidade da polpa	Canadian Standard Freeness	-	Drenabilidade	Khosravani <i>et al.</i> (2010)
Turbidez relativa	-	-	Retenção	Ovenden; Xiao, Wiseman (2000)
Reflectometria de adsorção no ponto de estagnação (SPAR)	HeNe Laser light source	Wageningen University	Adsorção de substâncias a uma superfície	Enarsson; Wågberg (2008a e b)
	-	-		Gårdlund <i>et al.</i> (2003)
Microgravimetria de cristal de quartzo com análise de dissipação (QCM-D)	QCM D300	Q-Sense AB	Espessura da camada adsorvida	Enarsson; Wågberg (2008a e b)

Tabela 4.4 – Técnicas e equipamentos utilizados em estudos de floculação (continuação)

Técnica	Equipamento	Marca	O que mediu	Referências
Espectrofotômetro UV/VIS	-	-	Absorção isoterma	Gaudreault <i>et al.</i> (2009a e b)
Microscopia de força atômica (AFM)	NanoScope IIIa MultiMode	Digital Instruments (Veeco Group)	Imagem	Blute <i>et al.</i> (2009)
	Nanoscope III com Dimension/BioScope SPM		Análise da estrutura (imagens)	Gärdlund <i>et al.</i> (2003)
	NanoScope IIIa		Topografia da superfície	Radtchenko; Papastavrou; Borkovec (2005)
	MFP-3D	Asylum Research	Força molecular	
	Digital Instruments Dimension 3100	Digital Instruments	Imagens	Rundlöf; Wågberg (2004)
Microscópio eletrônico de varredura (SEM)	-	-	Validar o tamanho das partículas (imagens)	Gaudreault <i>et al.</i> (2009a e b)
			Medir forças que atuam em superfícies	Holmberg <i>et al.</i> (1997)
	SEM 515	Philips	Morfologia e microestrutura (dispersão, forma, morfologia da superfície e estrutura) de partículas e aglomerados	Jesionowski; Tepper; Krysztafkiewicz (2007)
	Stereoscan 360	Cambridge Instruments		Rundlöf; Wågberg (2004)
Microscópio eletrônico de varredura por transmissão (TEM)	Joel EX II	-	Imagens precisas do precipitado	Jesionowski; Tepper; Krysztafkiewicz (2007)

Tabela 4.5 – Técnicas e equipamentos utilizados em estudos de floculação (continuação)

Técnica	Equipamento	Marca	O que mediu	Referências
Microscopia e imagem de vídeo fluorescência em tempo real (RTFVI)	DM-IRB microscópio invertido com EB-CCD (intensificador de carga acoplado), câmera C7190-21 e software Metamorph	Leica, Hamamatsu e Universal Imaging Corporation	Imagens fluorescentes dos agregados	Gaudreault <i>et al.</i> (2009b)
Espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS)	Synchrotron Radiation Source	Daresbury Laboratories	Forma e tamanho das partículas	Larsson (1999)
Interferômetro de força superficial (SFA)	Mark II	-	Força entre superfícies sólidas	Holmberg <i>et al.</i> (1997)
Incremento de índice refrativo	ScanRef	Nanofilm Technologie GmbH	Incremento do índice de refração	Gernandt <i>et al.</i> (2003)
Elipsometria	43603-200E	Rudolf Research	Índice de refração, espessura e <i>bulk</i> da camada	Sennerfors; Solberg; Tiberg (2002)
				Solberg; Wågberg (2003)

Neste trabalho foi utilizada a técnica de espectrofotometria de difração de luz para medição do tamanho dos flocos, simulação de retenção e drenagem utilizando o Britt Jar e medição dos resultados da retenção e drenagem por turbidez, carga iônica da água branca. Os princípios destas técnicas estão detalhados a seguir.

4.1 Espectroscopia de difração de luz⁶

Neste trabalho precisamos medir partículas tridimensionais que formam complexos, também tridimensionais. Como a maioria das medições é feita por técnicas que assumem que a partícula é como uma esfera, a técnica de espectroscopia de difração de luz foi empregada para monitorar o tamanho das partículas (neste caso formação e crescimento do floco) e avaliar, em condições controladas, as características do floculante, da sílica e suas dosagens.

A técnica consiste em um feixe de luz monocromático (laser com comprimento de onda e intensidade fixos) passando através de uma dispersão de partículas, contínua e homogênea, introduzida no equipamento. A luz, ao incidir na superfície das partículas, espalha em todas as direções que, durante um período de tempo, são detectadas por um conjunto de detectores fotomultiplicadores (detectores em ângulo e no plano focal) como mostra as figuras 4.1.

Figura 4.1 - Esquema de detecção do equipamento. Fonte: Malvern Instruments

⁶ Dados extraídos do site
<http://www.malvern.com/labeng/products/mastersizer/MS2000/mastersizer2000.htm>

O tamanho da partícula medida pelo equipamento está diretamente relacionada com o intervalo angular dos detectores, podendo fazer medições a partir de 0,02 graus até 135 graus. Os detectores em ângulos estão em seqüência logarítmica (do menor para o maior ângulo) produzindo melhor sensibilidade (mede partículas de 0,02 a 2000 μm). Sendo assim, quando há a dispersão da luz em ângulos estreitos, com alta intensidade, a técnica considera uma partícula grande. Já quando os ângulos são amplos, porém de baixa intensidade, são partículas pequenas.

A distribuição pode ser expressa em área específica, volume específico, tamanho médio, mediana (d50), moda da partícula, d10 e d90. A mediana divide a população em duas partes iguais. Já a moda é o maior ponto da curva de freqüência, enquanto que d10 representa o valor ao qual 10% da população é igual ou inferior ao tamanho de partícula e d90 significa que 90% da população tem valor igual ou menor.

Nesta técnica a distribuição do tamanho da partícula é calculada por um modelo matemático baseado na aproximação de Fraunhofer e teoria de Mie, que visualiza a partícula como uma esfera que espalha a luz incidida da mesma maneira (figura 4.2). Desta forma as partículas irregulares são expressas em termos de seu diâmetro esférico equivalente, ou seja, em forma aproximada de uma esfera e medida em todas as orientações possíveis. No caso de partículas em formato de placa ou agulhas, pode ocorrer uma orientação dominante durante a medição e o tamanho medido poderá ser um modelo esférico da maior dimensão ou seção transversal da maior face.

Neste experimento, devido à característica desuniforme do floco (não é uma esfera perfeita com espaços vazios dentro da estrutura) foi selecionado um modo de análise irregular de partículas, garantindo medidas mais aproximadas.

Figura 4.2 – Representação da incidência de luz na partícula. Fonte: Malvern Instruments

4.1.1 Teorias de aproximação

A aproximação de Fraunhofer foi utilizada em instrumentos de difração a laser no início (aproximadamente 1817) por ser fácil de calcular e não requerer o conhecimento das propriedades ópticas (índice de refração) da amostra.

Nesta aproximação, as partículas são consideradas opacas (aplicado a grandes partículas, metais e pigmentos) porém, se as partículas tiverem alguma transparência ($\text{absorção} < 0,2$), a aproximação Fraunhofer tenderá a produzir resultados imprecisos (abaixo de $50\ \mu\text{m}$ de tamanho). Se a absorção é alta ($> 0,2$), bons resultados podem ser obtidos até $2\ \mu\text{m}$ em tamanho, embora independa do índice de refração.

Já a teoria de Mie é baseada nas equações eletromagnéticas de campo de Maxwell que prevê a intensidade do espalhamento de todos os tamanhos de partícula, transparentes ou opacas, considerando que:

- ✓ As partículas medidas são esféricas e homogêneas.
- ✓ A suspensão é diluída garantindo que a luz difratada é medida antes de ser difratada por outras partículas.
- ✓ São conhecidas as propriedades óticas da partícula e do meio.

Esta teoria também prevê a observação do espalhamento primário da superfície da partícula com a intensidade predita pelo índice de refração entre a partícula e o meio de dispersão. Há também um espalhamento secundário causado pela refração da luz dentro da partícula (importante para partículas abaixo de 50 micrometros de diâmetro transparentes) e indicada pela ISO 13320-1:1999 ("Particle size analysis - Laser diffraction methods - Part 1: General principles").

4.2 Medição de retenção

Como citado por Hubbe (2003), a primeira medição, em escala de laboratório, de retenção foi realizada em 1973 com um jarro de drenabilidade e retenção dinâmica criado por Britt. Este equipamento quebrou algumas convenções permitindo que o desempenho da retenção e drenagem de uma máquina de papel pudessem ser preditos por testes em laboratório através da:

- ✓ Possibilidade de ajustar e reproduzir a agitação do *approach flow* da máquina de papel, simulando as forças hidrodinâmicas que podem separar finos e/ou cargas da superfície da fibra ou de outras partículas finas.
- ✓ Avaliação da retenção coloidal e retenção da partícula fina nas fibras através da formação de um tapete de fibras, observando as mudanças de comportamento e medindo os resultados da mudança na dosagem dos aditivos químicos.

A simulação no *Britt Jar* pode favorecer informações distintas de acordo com o método utilizado. Caso o interesse esteja somente em entender o efeito dos aditivos na eficiência da retenção (descartando a informação da taxa de drenagem ou das propriedades da folha), pode-se utilizar o método TAPPI T

261 que proporciona bons resultados estatísticos. Neste método a hélice do agitador continua em funcionamento (agitção contínua) durante a drenagem da água evitando a formação do tapete de fibras. Desta forma, as fibras são retidas sobre a tela por serem longas o suficiente para não passar pelas aberturas. Já as cargas e finos só serão retidos devido ao tratamento químico prévio e as forças de cisalhamento hidrodinâmico simulado.

Geralmente, a consistência utilizada é similar à da caixa de entrada da máquina de papel, e a velocidade ajustada para o nível de RPM mais próximo ao que acontece hidrodinamicamente nas tubulações e bombas de uma máquina de papel. O modelo utilizado de *Britt Jar* tem hastes laterais verticais internas para quebrar o vortex que forma no jarro, possibilitando altas velocidades de agitação.

Para drenagem da água, o usuário abre o *clamp* que veda a saída de água do jarro enquanto a agitação fica constante (minimizando a tendência a formação de manta de fibras). A massa do filtrante e os sólidos do filtrado, por unidade de volume, é uma indicação da proporção das partículas de finos que não foram ligados as fibras sob as condições do teste.

A outra forma de avaliação é através da formação da manta de fibras no *Britt Jar*. Este equipamento é utilizado para demonstrar a capacidade de retenção e reversibilidade de diferentes tratamentos baseado em neutralização de carga, ligação por arranjo e ligação por pontes. Sabe-se, através da medida da turbidez da água branca, a quantidade de finos que não foi retida. Da mesma forma, a agitação é mantida constante até a abertura do *clamp* quando é reduzida a zero.

Nesta avaliação assume-se que a viscosidade do líquido não muda, exceto por pequeno efeito da temperatura que pode ser corrigido, especialmente quando utilizar polímeros de alta massa molecular.

4.3 Medição de carga iônica

Hubbe (2000) cita em seu trabalho que a carga coloidal do sistema é medida na tentativa de descobrir e minimizar a variabilidade das entradas do processo, estabilizando assim, a fabricação de papel. Há indicação de tentativas na medição do potencial zeta das fibras desde a década de 40, porém os tituladores só foram inventados na década de 60 e iniciando assim o monitoramento, controle da água e do efluente das máquinas de papel.

Há várias formas de medição da carga coloidal (zeta potencial, titulação, microeletroforese, titulação colorimétrica), porém a mais utilizada hoje é a medição por titulação em um equipamento como o mostrado na figura 4.3.

Figura 4.3 - Equipamento para medição de demanda iônica. Fonte: Site Elof Hansson⁷

As titulações são utilizadas para determinar a demanda iônica da água (coletada em vários pontos do processo) através da quantidade de polímero catiônico ou aniônico adsorvido (necessário para neutralização das cargas iônicas em excesso). O polímero utilizado na titulação pode ser catiônico (polidimetilcloreto de amônio - Polidadmac 0,001N), figura 4.4, ou aniônico (poliácido vinilsulfonato de sódio – PVS-Na 0,001N) devido sua maior estabilidade química durante a estocagem e serem pH independentes (HUBBE, 2005).

⁷ Informação retirada do site <http://www.elofhansson.com.br>

Figura 4.4 – Estrutura química do Polidadmac. Fonte: Biggs (2006)

Neste método de titulação o substrato plano tem cargas negativas. Espera-se que contra-íons como o sódio estejam presentes em excesso adjacente à superfície (HUBBE, 2003).

Um interferente da análise são as fibras celulósicas na água branca. Como o polímero titulante tem maior afinidade com as fibras que com as outras partículas do meio (ele penetra nos poros da parede celular adsorvendo o polímero que deixa de interagir com as outras partículas) resultando no decaimento do sinal eletrocinético medido no equipamento (HUBBE, 2000).

Durante a operação do equipamento um pistão de teflon se move, para baixo e para cima, a uma velocidade de ¼ de segundo, uma amplitude de 0,5 cm e frequência aproximada de 4 Hz. Esta movimentação provoca um fluxo de líquido na direção oposta ao pistão no espaço entre a parede cilíndrica da cela e do pistão (espaço de 0,5 mm). O fluxo de íons resulta em uma corrente captada pelos eletrodos de ouro, que é amplificada, processada e expressa em número (como uma média da carga elétrica na superfície do eletrodo). A figura 4.5 mostra a cela e seu funcionamento.

Quando uma quantidade suficiente de titulante é adicionada para chegar ao ponto final, o sinal eletrocinético é zero e o fluxo que passa pela superfície não aumentará o potencial elétrico.

Figura 4.5 - Modelo da cela de titulação do titulador. Fonte: Hubbe (2000)

Nesta técnica algumas limitações são observadas. Tanaka *et al.* (1998), citado por Hubbe (2000), revela que o ponto final da titulação pode ser afetado pela quantidade de sal (que não tem forte interação química com a superfície) e pelo aumento do nível de condutividade elétrica associada ao sistema de água da máquina ($1000 \mu\text{S}/\text{cm}$).

5 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo será apresentada a descrição dos experimentos e todos os materiais utilizados. Os procedimentos foram baseados nos trabalhos de Guyard; Chabot; Daneault (2007), Antunes *et al* (2008) e no trabalho de Rasteiro *et al* (2007) porém simulando os aditivos químicos utilizados em uma máquinas de papel que utiliza polímero aniônico e sílica aniônica.

No primeiro experimento, a técnica de difração de luz foi empregada para avaliar a interferência do pH e concentração iônica na floculação de uma partícula estável, o PCC. O objetivo foi verificar a influência dos interferentes no mecanismo de floculação. Com o entendimento de como o pH, a concentração iônica, tipo e quantidade de sílica interferem no floco formado, um segundo experimento foi realizado empregando a mesma técnica.

No segundo experimento, com pH fixo em 6,5, concentração de sal em 0,01M e o tamanho da nanosílica, avaliou-se como a floculação é afetada pelo cisalhamento e a influência da sílica no processo de floculação. Este teste também foi realizado com PCC como partícula padrão.

O último experimento foi a simulação da retenção e drenagem de uma máquina de papel utilizando o *Britt Jar*. Neste, foram utilizadas fibras refinadas, PCC, alvejante, matizante, amido, PAC, polímero, sílica e água branca. Com isso verificou-se a verdadeira interação entre todas as substâncias químicas e avaliou-se a condição de interação que favorecia a melhor condição de retenção/drenagem para a receita de máquina simulada.

Folhas manuais foram formadas com três situações distintas e os testes de gramatura, espessura, rasgo e tração realizados a fim de verificar se a sílica interfere na resistência do papel. Microfotografias da superfície destas folhas foram tiradas no microscópio eletrônico de varredura.

5.1 Materiais

Coerente com a revisão bibliográfica exposta anteriormente, o presente trabalho analisa a floculação em dois experimentos: o de floculação de partículas de carga através de polímeros e sílica coloidal e o de utilização desses materiais para floculação em meio contendo finos, partículas coloidais, fibras celulósicas e cargas minerais em testes de retenção e drenagem sob condições reais de operação da fábrica. O material listado na Tabela 5.1 foi utilizado para experimentos de floculação de partículas de PCC em Malvern Mastersize. Os materiais das Tabelas 5.1 e 5.2 foram utilizadas para testes de em *Britt Jar*.

Tabela 5.1 – Agentes químicos utilizados e suas características

Produto	Fabricante	Características
Carbonato de cálcio precipitado	Albacar LO	Specialty Minerals
		Alvura ISO: 94% Sólidos: 20% Resíduo em malha 325 mesh: menor 0,01 ppm pH: 7,5 – 9,5 Tamanho médio de partícula: 2,5 – 2,6 μm
Poliacrilamida aniônica	EKA PL 8660	EKA
		Carga: 60% Sólidos: 40 – 43%
Sílica aniônica	NP 442	EKA
		Área superficial: 750 m^2/g Tamanho médio de partícula: 3nm Sólidos: 15% Densidade: 1,10 a 1,11 g/cm^3
Sílica aniônica	NP 780	EKA
		Área superficial: 900 m^2/g Tamanho médio de partícula: 5nm Sólidos: 7,8% Densidade: 1,047 a 1,052 g/cm^3

Tabela 5.2 – Agentes químicos utilizados e suas características (continuação)

Cola ASA	Baysize I 18	Kemira	Viscosidade Brookfield (20 rpm, 25°C): menor 225 mPa.s Teor de anidrido: maior 2,7 mol/g
Sal	Cloreto de sódio	MERK	-
Ácido	Ácido clorídrico 10%	MERK	Ácido diluído na proporção de 1:9 de água destilada
Celulose	Fibras celulósicas	Suzano	Celulose branqueada de fibra curta flash

5.2 Equipamentos utilizados

Tabela 5.3 – Equipamentos utilizados durante os testes de floculação, formação de folhas e análise de imagem

Equipamento	Fabricante	Modelo	Análise	Etapa
Malvern Mastersizer	Malvern	MS 2000	Tamanho de partícula	Teste preliminar de floculação
Malvern Mastersizer	Malvern	MSX (15)	Tamanho de partícula	Floculação, refloculação, defloculação
Britt Jar	-	-	Retenção e drenagem	Teste de retenção e drenagem
Analisador de demanda iônica	EmTec	CAS I	Demanda iônica da água branca	Teste de retenção e drenagem
Turbidímetro	Hach	2100P	Turbidez da água branca	Teste de retenção e drenagem
FiberLab	Metso	Kajaani Fiberlab	Morfologia da fibra	Teste de retenção e drenagem
Formador de folhas quadrado	Loretzen & Wetre	-	Formação de folhas manuais	Caracterização de folhas
Tração	Loretzen & Wetre	-	Resistência a tração	Caracterização de folhas
Rasgo	Loretzen & Wetre	Code 009	Resistência ao rasgo	Caracterização de folhas
Micrômetro	Loretzen & Wetre	Code 250	Espessura da folha	Caracterização de folhas
Microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo (MEV/FEG)	FEI	QUANTA 400	Imagens microscópicas	Caracterização de folhas

5.3 Preparo das soluções

a) Solução de PCC 1%

O PCC deve ser mantido sob constante agitação para as partículas não precipitarem no fundo do recipiente (isso aumenta o tamanho da partícula).

O teor de sólidos foi mensurado (20%) e uma alíquota de 10 mL da solução estoque sob agitação foi coletada, com uma pipeta volumétrica, e diluída a 200 mL com água destilada.

A concentração foi confirmada utilizando uma balança halógena.

b) Solução de ácido clorídrico 10%

Uma alíquota de 10 mL de ácido clorídrico foi coletada, com auxílio de uma pipeta volumétrica, e diluída a 100 mL com água destilada.

c) Solução de APAM 0,04%

O polímero EKA PL8660 a 40% foi diluído para a concentração de 0,04% sendo que 1 mL do polímero foi coletado, com uma pipeta volumétrica, e dissolvido a 1000 mL. Após a adição do polímero à água, a solução ficou sob forte agitação por 30 minutos para garantir a completa dissolução do polímero.

A concentração foi confirmada utilizando uma balança halógena.

d) Solução de sílica 1%

Para a sílica EKA 442 foi coletada, da solução estoque a 15%, uma alíquota de 7 mL com uma pipeta e diluído a 100 mL com água destilada. Após homogeneização, a concentração foi confirmada utilizando uma balança halógena.

Para a sílica EKA 780 foi coletada, da solução estoque a 7,8%, uma alíquota de 12 mL com uma pipeta e diluída a 100 mL com água destilada. Após homogeneização, a concentração foi confirmada utilizando uma balança halógena.

5.4 Floculação

5.4.1 Interferentes na floculação

Neste experimento o objetivo era verificar quais seriam os interferentes no processo de floculação de uma partícula padrão (PCC).

Primeiramente foi feito o alinhamento da parte óptica do equipamento e a atualização da linha base com água destilada.

A 900mL de água destilada, com condutividade de 0,05 μ S, foram adicionados 10 mL da solução de PCC 1% atingindo o obscurecimento de 30% no equipamento Malvern Mastersizer 2000. Isso foi necessário para garantir que o residual, no final do experimento, não fosse inferior a 2% de obscurecimento, como recomendado nos trabalhos de Guyard; Chabot; Daneault (2007), Antunes *et al* (2008) e Rasteiro *et al* (2007) que utilizaram a mesma técnica.

A agitação e velocidade da bomba de circulação foram fixadas a uma velocidade constante de 1400 rpm no primeiro estágio do teste.

Foram testados a interferência do pH (nos níveis 6,5 e 4,5), condutividade do meio (na concentração 0,01M e 0,1M de cloreto de sódio), tamanho da nanosílica (EKA 442 - 3nm e EKA 780 - 5nm) e quantidade de sílica (1, 2 e 5 mg/g de PCC). As condições de pH e condutividade foram as mesmas do trabalho de Rasteiro *et al* (2007) no qual estes parâmetros mostraram interferência no sistema de retenção com polímero catiônico.

O cloreto de sódio em cristais foi adicionado aos 900 mL de água destilada, de acordo com a molaridade do experimento, e ajustou-se o pH (da mesma água, conforme o pH de cada ensaio) com ácido clorídrico 10% realizando mais uma medição de tamanho de partícula. O delineamento de experimento completo (2³) encontra-se nas Tabelas 5.3 e 5.4. A concentração de polímero e sílica utilizadas foram indicadas pelo fabricante do produto.

Tabela 5.4 - Primeira etapa do ensaio de floculação com o teste da sílica 442 coloidal

Ensaio	NaCl	pH	Sílica 442
1	0,01 M	4,5	1 mg/g PCC
2	0,1 M	4,5	1 mg/g PCC
3	0,01 M	6,5	1 mg/g PCC
4	0,1 M	6,5	1 mg/g PCC
5	0,01 M	4,5	2 mg/g PCC
6	0,1 M	4,5	2 mg/g PCC
7	0,01 M	6,5	2 mg/g PCC
8	0,1 M	6,5	2 mg/g PCC
9	0,01 M	4,5	5 mg/g PCC
10	0,1 M	4,5	5 mg/g PCC
11	0,01 M	6,5	5 mg/g PCC
12	0,1 M	6,5	5 mg/g PCC

Tabela 5.5 - Primeira etapa do ensaio de floculação com o teste da sílica 780 coloidal

Ensaio	NaCl	pH	Sílica 780
13	0,01 M	4,5	1 mg/g PCC
14	0,1 M	4,5	1 mg/g PCC
15	0,01 M	6,5	1 mg/g PCC
16	0,1 M	6,5	1 mg/g PCC
17	0,01 M	4,5	2 mg/g PCC
18	0,1 M	4,5	2 mg/g PCC
19	0,01 M	6,5	2 mg/g PCC
20	0,1 M	6,5	2 mg/g PCC
21	0,01 M	4,5	5 mg/g PCC
22	0,1 M	4,5	5 mg/g PCC
23	0,01 M	6,5	5 mg/g PCC
24	0,1 M	6,5	5 mg/g PCC

A primeira medição do tamanho de partícula foi realizada no tempo 0 minuto, antes da adição do polímero de retenção (EKA PL 8660 a 0,01% preparado

no item c, na proporção de 0,1 mg/g de PCC), que seria a medição do tamanho médio da amostra de PCC. Trinta segundos após a primeira medição, foi adicionado o polímero aniônico (agente de retenção). O crescimento do floco foi acompanhado medindo, a cada minuto, durante 14 minutos. A sílica preparada no item d, foi adicionada 30 segundos após a medição no tempo 14 minutos e o crescimento do floco continuou sendo mensurado, minuto a minuto, do tempo 15 até o tempo 29 minutos.

5.4.2 Ensaio de floculação, defloculação e refloculação

Com os resultados do teste anterior algumas condições puderam ser fixadas neste experimento tais como: definição pela utilização da nanosílica de menor tamanho (NP 442); o pH em 6,5 (ajustado com HCl 10%); a concentração iônica em 0,01M (adicionando o cloreto de sódio em cristais); e temperatura da água a 24°C.

5.4.2.1 Curva de dosagem

Para identificar a proporção adequada de sílica e polímero em relação à quantidade de PCC do meio, uma curva de dosagem foi realizada.

Primeiramente foi feito o alinhamento da parte óptica do equipamento e a atualização da linha base com água destilada.

A 900 mL de água destilada, com condutividade de 0,05 μ S, foi adicionado 10 mL da solução de PCC 1% atingindo o obscurecimento de 30% no equipamento Malvern Mastersizer X modelo MSX (15) para garantir que o residual, no final do experimento, não fosse inferior a 2% de obscurecimento.

A agitação e velocidade da bomba de circulação foram fixadas a uma velocidade constante de 1500 rpm no primeiro estágio do teste, pois o equipamento não permitiu o ajuste a 1400 rpm como no teste anterior.

O tempo de verificação do crescimento do tamanho do floco foi reduzido para 15 minutos com a adição da sílica no tempo 5 minutos. A primeira curva foi construída fixando a dosagem de sílica 442 em 2 mg/g de PCC e variando a dosagem do APAM em 0,5, 1, 3, 5, 10 e 15 mg/g de PCC. A segunda curva foi construída fixando a dosagem de APAM em 10 mg/g de PCC e variando a dosagem de sílica em 1, 2, 2,5, 3 e 4 mg/g de PCC.

Os resultados obtidos da curva de dosagem estão nas Tabelas 5.6 e 5.7 e graficamente abaixo. Estes resultados constam do presente capítulo porque faz parte de métodos do presente trabalho a procura e seleção da dosagem.

Tabela 5.6 - Resultados da curva de dosagem de polímero aniônico com a dosagem de sílica fixa em 2 mg/g PCC.

mg sílica/g PCC	Tamanho médio (μm)
0,5	48,76
1,0	54,25
3,0	71,90
5,0	77,77
10,0	89,95
15,0	89,95

Tabela 5.7 - Resultados da curva de dosagem de sílica com a dosagem de polímero aniônico fixa em 10 mg/g PCC.

mg sílica/g PCC	Tamanho médio (μm)
1,0	75,79
2,0	89,71
2,5	78,23
3,0	72,76
4,0	82,19

Figura 5.1 – Resultado da curva de dosagem de polímero aniônico com a dosagem de sílica fixa em 2 mg/g PCC

Figura 5.2 – Resultado da curva de dosagem de sílica com a dosagem de polímero aniônico fixa 10 mg/g PCC

5.4.2.2 Teste de floculação, defloculação e refloculação

O teste de floculação consiste em avaliar o tamanho do floco formado, a uma velocidade de bomba fixa, após a adição de um coagulante (polímero aniônico APAM) às partículas de PCC, durante determinado período de tempo (medido a cada minuto durante 14 minutos).

A defloculação ocorre quando o floco formado é submetido a uma força de cisalhamento, que pode ser por agitação (aumento da velocidade da bomba para 2100 rpm) ou ultrassom (20 Hz), durante determinado período de tempo (1 minuto) e o floco é quebrado. A quebra da estrutura do floco foi realizada entre as medições dos tempos 14 e 15 no experimento.

A refloculação começa a ser medida após o término do aumento da força de cisalhamento e/ou adição de sílica ao sistema sendo medida a cada minuto por 15 minutos. Quando necessária a adição da sílica, ela foi dosada a 1 segundo após a medição do tempo 15. O teste completo (floculação, defloculação e refloculação) teve a duração de 30 minutos, conforme realizado no trabalho de Rasteiro *et al* (2007).

As condições pH, concentração iônica foram fixadas em 6,5 e 0,01M de cloreto de sódio sendo adicionado ao béquer com 900 mL de água destilada.

Devido ao desempenho do floco na curva de dosagem, foi identificado que a melhor condição de formação seria com as dosagens de 10 mg de APAM por g de PCC e 2 mg de sílica 442 por g de PCC.

A sílica foi adicionada a 1 segundo após a medicação do tempo 15. Os flocos continuaram sendo mensurados até o tempo 30. O delineamento do experimento (2³) encontra-se na Tabela 5.8 sendo que os testes foram realizados em ordem aleatória.

Tabela 5.8 – Parâmetros utilizados no teste de floculação/defloculação/refloculação

Ensaio	Quantidade de sílica 442 (mg/g PCC)	Ultrassom (Hz)	Agitação (veloc. da bomba rpm)
1	0	0	0
2	2	0	0
3	0	20	0
4	2	20	0
5	0	0	2100
6	2	0	2100
9	0	0	0
10	2	0	0
11	0	20	0
12	2	20	0
13	0	0	2100
14	2	0	2100

5.5 Simulação de retenção e drenagem da máquina de papel

5.5.1 Suspensão de fibras

A polpa celulósica branqueada utilizada foi proveniente da torre de alta consistência (polpa branqueada que não sofreu nenhum processo de secagem ou prensagem) bombeada para a máquina de papel e coletada na

saída do refinador industrial Voith (refinador segmentado de face reta) com consistência de 4,3% (mensurado segundo norma TAPPI T 550 om-98 – “*Determination of equilibrium moisture in pulp, paper and paperboard for chemical analysis*”), sendo refinada até atingir grau de refino de $37^{\circ} \pm 1^{\circ}$ Schoper Riegler.

A fibra foi caracterizada quanto a sua cor, alvura e reversão (equipamento espectofotômetro), viscosidade, solubilidade em álcali, teor de extrativos, teor de cinzas e quanto a sua morfologia no equipamento Fiberlab (norma TAPPI T 271 om-98 “*Fiber length of pulp and paper by automated optical analyzer using polarized light*”) fornecendo informações de tamanho, comprimento médio das fibras, coarseness, teor de finos, dentre outros. A fibra utilizada possui 0,8 mm de comprimento médio das fibras, 7,8 mg/100m de coarseness, 5,3 % de teor de finos. Todos os resultados estão na Tabela 5.9 abaixo:

Tabela 5.9 – Características da polpa celulósica que foi utilizada nos ensaios

Característica	Unidade	Valor
Alvura	(% ISO)	89,1
Reversão de Alvura, Diferença	(% ISO)	5,8
Coordenada de Cor, CIE L	-	97,6
Coordenada de Cor, CIE a	-	- 0,4
Coordenada de Cor, CIE b	-	3,3
Viscosidade	(dm ³ /kg)	821
Solubilidade em NaOH 5%	(%)	9,4
Extrativos em Acetona	(%)	0,12
Cinzas	(%)	0,16
Comprimento Médio da Fibra	(mm)	0,80
Coarseness	(mg/100m)	7,8
Fibras por grama	(nº/grama)	19,5
Finos	(%)	5,3
Vasos	(Nº/grama)	50000,0
Área Média do Vaso	(mm ²)	41714,0
Curl	(%)	24,2
Kink	(Kink/mm)	2,1

As fibras foram diluídas com água branca (água recolhida no poço da tela formadora e reutilizada na própria fabricação de papel) originando uma suspensão de fibras a 0,5% de sólidos. O PCC foi adicionado, de acordo com o delineamento de experimentos da Tabela 5.12, e obteve-se então, uma solução estoque à temperatura fixa de 25°C.

Após o acerto da quantidade de carga na suspensão, foram adicionados o amido, o matizante e o alvejante (constituintes do papel responsáveis pelo aumento da alvura e brancura) nas proporções de 9,2 kg/t, 140 g/t e 4,9 kg/t de fibra respectivamente, mantendo a suspensão sob agitação. Esta receita foi baseada em uma receita de papel branco, monocamada e gramatura de 75 g/m².

5.5.2 Curva de dosagem de polímero e sílica

As dosagens de sílica e floculante utilizadas pelas fábricas de papel variam de acordo com a quantidade de lixo iônico, tipo de mesa plana, condição da máquina, celulose etc. E, para verificar as dosagens de APAM e sílica para este experimento, foi realizado uma curva de dosagem.

Devido às recomendações do fabricante do sistema de retenção e drenagem, na primeira curva, a sílica foi fixada em 2000 g/t e a concentração de APAM testada em 50, 100, 200, 300, 500, 1000 e 2000 g/t de fibra. Na segunda curva, o APAM foi fixado em 300 g/t e a dosagem de sílica variou em 1000, 1500, 2000, 2500, 3000 e 4000 g/t de fibra.

A celulose utilizada foi a mesma de uma máquina de papel (suspensão produzida no item 5.5.1) com a quantidade de carga fixa em 18% (dosagem de PCC de uma máquina de papel). As outras condições temperatura da suspensão, concentração iônica, modo de preparo, tempo/ordem de adição de químicos foram fixados. Estes resultados das Tabelas 5.10 e 5.11 são utilizadas para definir os experimentos.

Tabela 5.10 - Resultado da curva de dosagem de polímero aniônico com a dosagem de sílica fixa em 2000 g/t fibra.

g polímero/t fibra	Volume (mL)	Turbidez (NTU)
50	60,0	44,0
100	65,0	57,3
200	71,0	26,9
300	304,0	26,9
500	74,0	19,0
1000	304,0	22,0

Tabela 5.11 - Resultado da curva de dosagem de sílica com a dosagem de polímero aniônico fixa em 300 g/t fibra.

g polímero/t fibra	Volume (mL)	Turbidez (NTU)
1000	22,0	17,5
1500	300,0	41,2
2000	255,0	54,6
2500	66,0	54,3
3000	66,0	31,2
4000	68,0	19,1

Figura 5.3 – Resultado da curva de dosagem de polímero aniônico tendo com saídas avaliadas a turbidez e o volume drenado

Figura 5.4 – Resultado da curva de dosagem de sílica tendo com saídas avaliadas a turbidez e o volume drenado.

5.5.3 Teste de retenção

O teste de retenção e drenagem simula, em laboratório, a retenção dos finos, fibras, carga e outros materiais pela tela da máquina e drenagem da água por um tempo determinado.

O experimento foi baseado na norma TAPPI T 261 cm-10 (*"Fines fraction by weight of paper stock by wet Screening"*) e em uma receita de papel monocamada de 75 g/m² na qual era dosado: 9,2 kg amido/t fibras (à 60°C) , 4,9 kg alvejante/t fibras, 140 g matizante/t fibras.

1000 mL da suspensão de fibras preparada no item 5.5.1 foram adicionadas ao jarro do Britt Jar. Sob agitação constante, 1000 ± 6 rpm, foram adicionados os produtos químicos como amido, PAC, APAM e nanosílica de acordo com o delineamento de experimento com ponto central (Tabelas 5.12 e 5.13). A seqüência de adição dos produtos químicos assim como o tempo de reação estão na tabela 5.14.

Tabela 5.12 – Delineamento de experimento (superfície de resposta com ponto central) variando concentração de PCC, APAM e sílica 442.

PCC (%)	APAM (g/t fibra)	Sílica 442 (g/t fibra)	Ensaio
11	300	1500	1
			2
14	200	1000	3
		2000	4
		2000	5
		1000	6
	400	1000	7
		2000	8
		1000	9
		2000	10

Tabela 5.13 – Delineamento de experimento (superfície de resposta com ponto central) variando concentração de PCC, APAM e sílica 442 (continuação)

PCC (%)	APAM (g/t fibra)	Sílica 442 (g/t fibra)	Ensaio
18	130	1500	11
			12
	300	1500	13
			14
			15
			16
			17
			18
			19
		660	20
			21
		1500	22
			23
		230	24
		1500	25
		230	26
		1500	27
			28
	470	1500	29
			30
22	200	1000	31
			32
		2000	33
			34
	400	1000	35
			36
		2000	37
			38
25	300	1500	39
			40

A coleta da água branca com uma proveta volumétrica (drenagem) foi realizada durante 30 segundos após a abertura da válvula. Após a drenagem a água branca é dividida em duas porções sendo 10 mL para a realização da demanda iônica (item 5.5.4) e de 4 a 5 mL para a medição da turbidez (item 5.5.6).

Tabela 5.14 – Ordem de adição dos químicos e tempos de retenção para o teste

Tempo (s)	Atividade
0	Início da agitação da suspensão
5	Adição do amido cozido
10	Adição do PAC
15	Adição do polímero APAM
25	Adição da sílica
30	Parada da agitação e abertura da válvula
35	Início da coleta de água branca
65	Fim da coleta da água branca

5.5.4 Medição de demanda iônica

Foram adicionados 10 mL de água branca coletada, com uma pipeta volumétrica, à cela de teflon do equipamento. O pistão foi inserido na cela e o sistema posicionado no equipamento para o início da medida. Esta amostra foi titulada com Polidadmac até seu potencial elétrico ser neutralizado (chegar a zero). O equipamento informa quantos mL foram gastos do titulante e o meq/L correspondente à amostra. Os valores foram anotados e dispostos em tabela.

5.5.5 Medição de turbidez

A cubeta de análise foi preenchida com a água branca obtida no teste de drenagem até completar a marca de identificação. Antes da inserção da cubeta no instrumento o líquido foi agitado e, em seguida, inserida no equipamento para a medição da turbidez. O valor foi mensurado anotado e disposto em tabela.

5.6 Caracterização das folhas formadas

5.6.1 Formação de folhas e teste físicos

A fim de verificar qual a influência da sílica na resistência das folhas formadas, foram produzidas folhas com três concentrações de sílica diferentes: sem sílica, concentração ideal de sílica (1500 g/t sílica) e alta concentração de sílica (2000 g/t sílica). As folhas manuais formadas seguiram o procedimento ISO 5269-1:2005 “Pulps -- Preparation of laboratory sheets for physical testing -- Part 1: Conventional sheet-former method”.

As folhas formadas foram submetidas a testes físicos como gramatura (ISO 12625-6:2005 – “Tissue paper and tissue products -- Part 6: Determination of grammage”), espessura (ISO 534:2011 “Paper and board -- Determination of thickness, density and specific volume”), rasgo (ISO 1974:1990 “Paper -- Determination of tearing resistance (Elmendorf method)”) e tração (ISO 1924-1 2 3 “Paper and board -- Determination of tensile properties”).

5.6.2 Microfotografias de superfície

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para caracterizar a superfície dos papéis escolhidos. Para a análise das amostras no equipamento utilizado, é necessário um recobrimento das amostras com uma fina camada de ouro para evitar o acúmulo de cargas elétricas na superfície que poderiam afetar o sinal. O recobrimento foi realizado com o equipamento Sputter coater, marca Emitec, modelo SC7640.

O equipamento utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo (MEV/FEG), marca FEI modelo QUANTA 400, com detector INCA PentaFETx3 do Laboratório de Corrosão e Proteção do IPT.

Das folhas de cada amostra foram extraídos corpos de prova quadrados com cerca de 1 cm de lado. Os corpos de prova foram introduzidos na câmara do equipamento simultaneamente.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Floculação

6.1.1 Interferentes na floculação

O equipamento Malvern fornece algumas medidas relacionadas ao tamanho de partícula (médio e dispersão), área superficial durante um período de tempo fixo (avaliado minuto a minuto durante 30 minutos) e as interações entre pH, concentração de sal, tipo e dosagem de sílica. Estes resultados serão mostrados neste capítulo.

Figura 6.1 – Distribuição do tamanho do floculo x volume obtido no equipamento LDS para o PCC (tempo zero), PCC + polímero (tempo 15 minutos) e PCC + polímero + sílica (tempo 30 minutos)

A figura 6.1 mostra o gráfico da distribuição do tamanho dos flocos (volume da dispersão x tamanho do floculo). Pode-se notar que quando o polímero é adicionado, o pico do gráfico (volume máximo) diminui, quando comparado com a curva do PCC puro; e a curva é deslocada para a direita do gráfico mostrando a atuação do polímero na formação dos flocos maiores. Após a adição da sílica a curva volta a se modificar deslocando a curva levemente à direita. Conjectura-se aqui que a sílica conseguiu, por ter um tamanho muito menor, entrar no floculo e melhorar as ligações nos sítios ativos não utilizados, possibilitando assim às partículas suspensas, se unirem ao floculo, como já

mencionado na revisão de literatura, item 3.5.2 relativo à floculação complexa com micro ou nanopartículas. Estas curvas foram obtidas nos tempos zero, quinze e trinta minutos respectivamente.

Pelos experimentos realizados verificou-se que o pH e o tipo de sílica influencia o tamanho do floco formado. Uma partícula com uma dimensão menor, como a sílica NP442, favorece a formação de flocos maiores, em pH 6,5, e desta forma, para a sílica 442 a melhor condição foi 0,1 M e concentração de 2 mg de sílica/g de PCC. Porém, o fato de obter um floco grande não é determinante para uma boa drenagem e uma boa formação para a máquina de papel, para o experimento de floculação/defloculação/refloculação considerou que a sílica NP442 apresenta melhor desempenho ao pH 6,5 e concentração de sal 0,01M (fornece mais flocos maiores. Os dados foram reunidos nas Tabelas 6.1, 6.2, na figura 6.2 e o estudo estatístico dos dados no Apêndice A.

Figura 6.2 – Gráfico do tamanho médio do floco formado submetido a diferentes pHs, tamanho da nanosílica, concentrações de sal e sílica

Tabela 6.1 – Resultados do experimento que verificou a influência da concentração de sal, pH, concentração de sílica na formação do floco formado com PCC, APAM e sílica 442.

Tamanho do floco em:	NaCl 0,01M						NaCl 0,1M					
	pH 4,5			pH 6,5			pH 4,5			pH 6,5		
	1 mg/g PCC	2 mg/g PCC	5 mg/g PCC	1 mg/g PCC	2 mg/g PCC	5 mg/g PCC	1 mg/g PCC	2 mg/g PCC	5 mg/g PCC	1 mg/g PCC	2 mg/g PCC	5 mg/g PCC
Inicial (0 min)	4,974	5,232	4,693	4,865	7,716	4,964	6,174	4,698	4,932	5,548	5,86	6,817
Após adição do polímero (1 min)	5,294	5,593	4,764	4,518	8,789	5,398	6,723	4,847	5,629	5,514	6,448	7,692
Antes da sílica (15 min)	8,861	9,969	11,717	6,508	14,736	10,865	9,348	7,123	15,063	6,197	15,503	13,518
Final (30 min)	13,024	13,508	17,843	9,468	19,730	14,229	10,842	8,234	17,874	6,965	24,559	19,435

Tabela 6.2 – Resultados do experimento que verificou a influência da concentração de sal, pH, concentração de sílica na formação do floco formado com PCC, APAM e sílica 780.

Tamanho do floco em:	NaCl 0,01M						NaCl 0,1M					
	pH 4,5			pH 6,5			pH 4,5			pH 6,5		
	1 mg/g PCC	2 mg/g PCC	5 mg/g PCC	1 mg/g PCC	2 mg/g PCC	5 mg/g PCC	1 mg/g PCC	2 mg/g PCC	5 mg/g PCC	1 mg/g PCC	2 mg/g PCC	5 mg/g PCC
Inicial (0 min)	4,701	4,892	4,777	4,695	3,767	4,734	5,313	5,336	5,887	5,148	5,244	4,423
Após adição do polímero (1 min)	4,962	5,027	4,936	4,901	3,895	5,446	5,691	5,810	5,854	5,341	5,321	4,679
Antes da sílica (15 min)	11,622	12,599	7,303	9,823	4,724	7,49	18,335	13,758	8,705	8,786	6,959	8,711
Final (30 min)	19,415	22,872	8,580	14,965	11,423	9,145	21,979	22,804	10,473	12,691	16,261	11,654

6.1.2 Floculação, defloculação e refloculação

O estudo aqui trata-se dos resultados do delineamento de experimentos da Tabela 5.8, com réplica, relativos à floculação, defloculação e refloculação de PCC por polímero APAM, com e sem nanosílica. Os resultados obtidos com estes testes foram reunidos na Tabela 6.3 e na figura 6.3. Os dados completos estão no Apêndice B.

Tabela 6.3 – Resultado do experimento que verificou a floculação, defloculação e refloculação da partícula padrão com condições controladas

Medições	0 mg sílica/g PCC			2 mg sílica/g PCC		
	Cisalhamento			Cisalhamento		
	0 rpm	Agitação 2100 rpm	Ultrasson 20 Hz	0 rpm	Agitação 2100 rpm	Ultrasson 20 Hz
Inicial (min 1)	6,38 ± 1,12	5,42 ± 0,29	5,25 ± 0,04	6,07 ± 0,89	5,29 ± 0,09	5,21 ± 0,00
Após adição do polímero (min 2)	14,75 ± 0,43	13,71 ± 0,61	13,85 ± 1,51	16,27 ± 2,47	13,89 ± 0,19	13,35 ± 0,21
Antes do cisalhamento (min 14)	103,25 ± 5,03	116,99 ± 6,16	104,90 ± 2,84	104,66 ± 1,05	121,73 ± 1,05	103,15 ± 1,18
Antes da sílica (min 15)	101,13 ± 4,84	71,18 ± 0,89	20,16 ± 5,29	103,51 ± 0,24	75,23 ± 1,25	104,01 ± 2,11
Final (min 30)	85,62 ± 0,45	78,17 ± 3,20	59,27 ± 0,52	83,35 ± 1,16	78,61 ± 1,20	52,25 ± 0,66

Também foi realizado o teste estatístico (Tabelas 6.4, 6.5 e 6.6), gráficos de contorno (figura 6.4 e 6.5) e gráficos de superfície (figura 6.6 e 6.7) aos quais foi dado o nome de "condição amena" à interação fixa nula (não existia interação entre agitação e sonificação). Do mesmo modo, foi dado o nome de "condição extrema" à interação entre as variáveis com valor máximo (interação entre agitação e sonificação - que não existia na máquina simulada). A discussão dos resultados obtidos foi realizada no item 6.1.2.1.

Figura 6.3 – Gráfico comparativo dos resultados obtidos do crescimento do floco nas condições da Tabela 6.3.

Tabela 6.4 – Resultados estatísticos da análise da resposta do tamanho médio do floco (μm) em relação a Nanosílica, Agitação e Sonificação no ensaio.

Superfície de Resposta para Tamanho Médio do floco em µm						
Termo	Coef	SE Coef	T	P		
Constante	67.0713	0.7605	88.193	0.000		
Sílica	-1.6463	0.7605	-2.165	0.074		
Sonificação	-14.3613	0.7605	-18.884	0.000		
Agitação	-3.0475	0.7605	-4.007	0.007		
Sílica*Sonificação	-1.1887	0.7605	-1.563	0.169		
Sílica*Agitação	0.6775	0.7605	0.891	0.407		
S = 2.151 R-Sq = 98.6% R-Sq(adj) = 97.3%						
Análise de Variância para Tamanho Médio (µm)						
Origem	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Regressão	5	1886.88	1886.88	377.375	81.56	0.000
Linear	3	1858.32	1853.86	617.954	133.56	0.000
Interação	2	28.56	28.56	14.280	3.09	0.120
Erro Residual	6	27.76	27.76	4.627		
Erro Absoluto	6	27.76	27.76	4.627		
Total	11	1914.64				
Observações não usuais para Tamanho médio (µm)						
Obs	Ord.Pad.	Tamanho méd(µm)	Ajuste	SE Ajus	Residual	Resid Padrão
5	5	74.970	78.165	1.521	-3.195	-2.10 R
11	11	81.360	78.165	1.521	3.195	2.10 R

Tabela 6.5 – Resultados estatísticos da análise da resposta do tamanho médio do floco (μm) em relação a Nanosílica, Agitação e Sonificação no ensaio (continuação)

R indica uma observação com resíduo padrão grande.	
Coeficientes finais para Tamanho Médio (μm)	
Constante	85.6150
Sílica	-2.27000
Sonificação	-5.26900
Agitação	-1.06429
Sílica*Sonificação	-0.951000
Sílica*Agitação	0.387143

Tabela 6.6 – Resultados estatísticos da análise da resposta do tamanho médio do floco (μm) em relação a Nanosílica, Agitação e Sonificação no ensaio.

Superfície de Resposta para Mediana em μm

Termo	Coef	SE Coef	T	P
Constante	31.6825	1.831	17.302	0.000
Sílica	-0.6725	1.831	-0.367	0.726
Sonificação	-14.6063	1.831	-7.977	0.000
Agitação	1.7038	1.831	0.930	0.388
Sílica*Sonificação	-0.9962	1.831	-0.544	0.606
Sílica*Agitação	-0.0713	1.831	-0.039	0.970

S = 5.179 R-Sq = 94.1% R-Sq(adj) = 89.2%

Análise de Variância para Mediana (μm)

Origem	DF	Seq SS	Ajus SS	Ajus MS	F	P
Regressão	5	2583.15	2583.15	516.630	19.26	0.001
Linear	3	2573.26	2575.68	858.560	32.01	0.000
Interação	2	9.88	9.88	4.942	0.18	0.836
Erro Residual	6	160.94	160.94	26.824		
Erro Absoluto	6	160.94	160.94	26.824		
Total	11	2744.09				

Foram estimados os coeficientes finais de regressão para Mediana (μm)

Constante	44.1900
Sílica	0.790000
Sonificação	-5.44400
Agitação	0.507143
Sílica*Sonificação	-0.797000
Sílica*Agitação	-0.0407143

Obs:

Os seguintes regressores foram removidos da regressão: (Sílica*Sílica); (Sonificação*Sonificação); (Agitação*Agitação); (Sonificação*Agitação)

Figura 6.4 – Visualização gráfica dos resultados de tamanho do floco variando o cisalhamento e adição de nanosílica (sonificação x sílica, sem agitação; agitação x sílica, sem sonificação; agitação x sonificação, sem sílica)

Figura 6.5 – Visualização gráfica dos resultados de tamanho do floco variando o cisalhamento e adição de nanosílica (sonificação x sílica, com agitação; agitação x sílica, com sonificação; agitação x sonificação, com sílica)

Figura 6.6 – Gráfico da superfície de resposta para a interação do tamanho médio do floco com o cisalhamento e adição de nanosílica (sonificação x sílica, sem agitação; agitação x sílica, sem sonificação; agitação x sonificação, sem sílica)

Figura 6.7 – Gráfico da superfície de resposta para a interação do tamanho médio do floco com o cisalhamento e adição de nanosílica (sonificação x sílica, com agitação; agitação x sílica, com sonificação; agitação x sonificação, com sílica)

6.1.2.1 Discussão dos resultados

Na figura 6.3, a curva ascendente ocorre, de acordo com a literatura, por mecanismo de floculação por ponte e depois do pico, ocorre curva de estabilização e floculação por outras interações eletrostáticas. As duas primeiras foram concebidas sem quebra ou defloculação por agitação ou sonificação. Nas outras curvas, com defloculação, as cadeias de polímeros se rearranjam como consequência de reconformação e por isso é que os flóculos finais decrescem de tamanho. A diferença de quebra de flocos notado na figura 6.3 ocorreu pois a agitação causa erosão nos flóculos enquanto a sonificação provoca fragmentação dos flóculos. Ou seja, uma característica importante observada durante o teste é que o floco quebrado por alta agitação tem uma reconstrução diferenciada quando comparado com o quebrado por ultrassom. Este floco tende a crescer rapidamente de forma crescente, mas mesmo assim, seus flocos finais são menores que qualquer uma das situações testadas. Isso é bom para a fabricação de papel pois flocos menores tendem a ter uma melhor formação de folha (como observado na prática).

No teste de floculação, defloculação e refloculação, após o floco ser quebrado por forças de cisalhamento (seja ultrassom ou alta agitação) o floco tende a ser reestabelecido independente da adição de sílica. Na figura 6.3, quando submetido a ultrassom, os fragmentos do floco são maiores (comparado com os fragmentos do submetido a alta agitação) e com uma tendência a decaimento deste tamanho com o tempo. Este comportamento é mostrado nas amostras que não sofreram cisalhamento nas quais, após 8 minutos, o tamanho do floco tende a diminuir com o tempo.

Ainda na Figura 6.3, note-se que as curvas com e sem nanosílica são muito similares, e isso se explica de seguinte forma: a fábrica utilizava Albacar LO como PCC em solução com superfície modificada previamente com polímero catiônico. Por esse motivo, foi testado em ensaios exploratórios CPAM e

APAM, e utilizou-se poliacrilamida aniônica APAM EKA PL 8660. Este é o motivo pelo qual, a partir de adição de polímero aniônico para floculação, a adição de nanosílica aniônica provoca leve diminuição de tamanho de flóculos. Porque, no caso de floculação de partículas de carga mineral, a adição de nanosílica aniônica passa a fazer predominar mais as forças de repulsão do que os mecanismos de floculação.

Além das figuras 6.4, 6.5, 6.6 e 6.7, foi apresentado o resultado estatístico dos dados obtidos para verificar quais são as interações significativas. Destas Tabelas 6.4, 6.5 e 6.7, nota-se (tamanho médio – $S = 2,151$ e $R^2 = 98,6\%$, mediana – $S = 5,179$, $R^2 = 94,1\%$) que se trata de experimento extremamente controlado em laboratório sob ponto de vista de adição de materiais.

Ver-se-á adiante que, quando se trata de condições reais de retenção e drenagem, este controle de experimento não se aplica e a qualidade de regressão obviamente se degrada. Mesmo com essas condições da operação da fábrica, ver-se-á em testes de retenção e drenagem, ou seja, com água branca industrial, amido catiônico, agentes de colagem, finos, e lixos iônicos, que o delineamento de experimentos e sua execução não consegue ter o mesmo nível de R^2 .

6.2 Simulação de retenção e drenagem da máquina de papel

O estudo aqui trata dos resultados da superfície de resposta, com ponto central, da Tabela 5.12 relativa à simulação da retenção e drenagem de uma máquina de papel em *Britt Jar*. Os resultados obtidos com estes testes foram reunidos na Tabela 6.7 e na figura 6.8. Os dados completos estão no Apêndice D.

Tabela 6.7 – Resultados dos testes realizados no *Britt Jar* simulando concentração de PCC, quantidade de polímero e de sílica. Estudo estatístico superfície de resposta

Condições			Volume (mL/30 s)	Turbidez (NTU)	Demanda (meq/L)
PCC %	Pol (g/t)	Síl (g/t)			
11	300	1500	59,5 ± 2,5	12,8 ± 2,9	148,3 ± 2,3
14	200	1000	53,0 ± 2,0	18,1 ± 4,4	144,9 ± 0,9
		2000	59,5 ± 1,5	19,1 ± 2,1	144,1 ± 8,4
	400	1000	50,5 ± 1,5	18,3 ± 0,1	143,9 ± 10,1
		2000	49,5 ± 6,5	20,0 ± 8,7	148,4 ± 14,6
18	130	1500	39,5 ± 4,5	44,8 ± 5,3	141,0 ± 5,4
		2300	54,5 ± 7,5	41,7 ± 16,1	153,6 ± 9,8
	300	660	43,0 ± 3,0	25,5 ± 3,8	140,1 ± 2,9
		1500	44,3 ± 11,3	27,0 ± 13,6	158,4 ± 34,3
	470	1500	64,5 ± 18,5	27,6 ± 3,3	173,8 ± 4,2
22	200	1000	64,5 ± 0,5	54,1 ± 5,3	169,7 ± 3,7
		2000	42,5 ± 0,5	28,7 ± 7,0	168,4 ± 5,1
	400	1000	61,0 ± 3,0	33,7 ± 4,7	151,6 ± 3,0
		2000	53,5 ± 7,5	14,8 ± 0,9	165,9 ± 21,0
25	300	1500	49,0 ± 3,0	18,2 ± 0,5	150,0 ± 7,1

Figura 6.8 – Gráfico do resultado do teste de drenagem da polpa

Tabela 6.8 – Resultado da análise estatística da resposta do volume (água drenada) com relação ao PCC, Polímero e Nanosílica dosados no ensaio

Superfície de Resposta para Volume (mL)

Termo	Coef	SE Coef	T	P
Constante	44.2881	2.836	15.619	0.000
PCC (%)	-0.6637	1.849	-0.359	0.722
Polímero (g/t)	2.7117	1.881	1.442	0.160
Sílica (g/t)	-0.3410	1.880	-0.181	0.857
PCC (%)*PCC (%)	3.6743	1.717	2.140	0.041
Polímero (g/t)*Polímero (g/t)	3.2285	1.836	1.758	0.089
Sílica (g/t)*Sílica (g/t)	2.0709	1.833	1.130	0.268
PCC (%)*Polímero (g/t)	2.5000	2.456	1.018	0.317
PCC (%)*Sílica (g/t)	-4.3750	2.456	-1.781	0.085
Polímero (g/t)*Sílica (g/t)	0.8750	2.456	0.356	0.724

S = 9.826 R-Sq = 31.9% R-Sq(adj) = 11.4%

Análise de Variância para Volume (mL)

Ordem	DF	Seq SS	Ajus SS	Ajus MS	F	P
Regressão	9	1355.7	1355.7	150.63	1.56	0.173
Linear	3	216.3	216.3	72.09	0.75	0.533
Quadrado	3	720.9	720.9	240.29	2.49	0.079
Interação	3	418.5	418.5	139.50	1.44	0.249
Erro Residual	30	2896.3	2896.3	96.54		
Falta de ajuste	5	980.7	980.7	196.14	2.56	0.053
Erro Absoluto	25	1915.7	1915.7	76.63		
Total	39	4252.0				

Valores não usuais para Volume (mL)

Obs	Ordem Pad	Volume	Ajuste	SE Ajus.	Residual	Resid Padrão
31	31	83.000	57.956	5.398	25.044	3.05 R

R indica uma observação com resíduo padrão grande.

Coeficientes finais para Volume (mL)

Constante	144.825
PCC (%)	-7.02679
Polímero (g/t)	-0.305346
Sílica (g/t)	0.00859189
PCC (%)*PCC (%)	0.229642
Polímero (g/t)*Polímero (g/t)	0.000322855
Sílica (g/t)*Sílica (g/t)	8.28373E-06
PCC (%)*Polímero (g/t)	0.00625000
PCC (%)*Sílica (g/t)	-0.00218750
Polímero (g/t)*Sílica (g/t)	1.75000E-05

Tabela 6.9 – Resultado da análise estatística da resposta da turbidez com relação ao PCC, Polímero e Nanosílica dosados no ensaio

Superfície de Resposta para Turbidez (NTU)						
Termo	Coef	SE Coef	T	P		
Constante	27.0815	2.884	9.391	0.000		
PCC (%)	4.6151	1.880	2.455	0.020		
Polímero (g/t)	-4.5521	1.913	-2.380	0.024		
Sílica (g/t)	-1.0446	1.912	-0.546	0.589		
PCC (%)*PCC (%)	-4.3025	1.746	-2.464	0.020		
Polímero (g/t)*Polímero (g/t)	2.6021	1.868	1.393	0.174		
Sílica (g/t)*Sílica (g/t)	1.6783	1.864	0.900	0.375		
PCC (%)*Polímero (g/t)	-4.4125	2.498	-1.766	0.088		
PCC (%)*Sílica (g/t)	-5.8750	2.498	-2.352	0.025		
Polímero (g/t)*Sílica (g/g)	0.8875	2.498	0.355	0.725		
S = 9.993 R-Sq = 50.6% R-Sq(adj) = 35.8%						
Análise de Variância para Turbidez (NTU)						
Ordem	DF	Seq SS	Ajus SS	Ajus MS	F	P
Regressão	9	3073.2	3073.2	341.47	3.42	0.005
Linear	3	1197.0	1197.0	399.00	4.00	0.017
Quadrado	3	999.8	999.8	333.28	3.34	0.032
Interação	3	876.4	876.4	292.13	2.93	0.050
Erro Residual	30	2995.6	2995.6	99.85		
Falta de ajuste	5	945.6	945.6	189.12	2.31	0.075
Erro Absoluto	25	2049.9	2049.9	82.00		
Total	39	6068.8				
Observações não usuais para Turbidez (NTU)						
Obs	Ordem Pad	Turbidez	Ajuste	SE Ajus	Residual	Resid Padrão
13	13	48.400	27.081	2.884	21.319	2.23 R
33	33	57.800	30.073	5.493	27.727	3.32 R
37	37	11.300	28.023	5.766	-16.723	-2.05 R
R indica uma observação com resíduo padrão grande.						
Coeficientes finais para Turbidez (NTU)						
Constante	-156.391					
PCC (%)	18.5499					
Polímero (g/t)	-0.0297072					
Sílica (g/t)	0.0253207					
PCC (%)*PCC (%)	-0.268903					
Polímero (g/t)*Polímero (g/t)	0.000260207					
Sílica (g/t)*Sílica (g/t)	6.71337E-06					
PCC (%)*Polímero (g/t)	-0.0110313					
PCC (%)*Sílica (g/t)	-0.00293750					
Polímero (g/t)*Sílica (g/t)	1.77500E-05					

Tabela 6.9 – Resultado da análise estatística da resposta da demanda iônica com relação ao PCC, Polímero e Nanosílica dosados no ensaio

Superfície de Resposta para Demanda Iônica (mV)						
Termo	Coef	SE Coef	T	P		
Constante	158.356	4.946	32.017	0.000		
PCC (%)	5.467	3.225	1.695	0.100		
Polímero (g/t)	2.767	3.281	0.843	0.406		
Sílica (g/t)	2.888	3.279	0.881	0.386		
PCC (%)*PCC (%)	-2.376	2.995	-0.793	0.434		
Polímero (g/t)*Polímero (g/t)	0.405	3.203	0.126	0.900		
Sílica (g/t)*Sílica (g/t)	-3.318	3.197	-1.038	0.308		
PCC (%)*Polímero (g/t)	-2.994	4.285	-0.699	0.490		
PCC (%)*Sílica (g/t)	1.181	4.285	0.276	0.785		
Polímero (g/t)*Sílica (g/t)	2.606	4.285	0.608	0.548		
S = 17.14 R-Sq = 18.8% R-Sq(adj) = 0.0%						
Análise de Variância para Demanda (mV)						
Origem	DF	Seq SS	Ajus SS	Ajus MS	F	P
Regressão	9	2034.6	2034.6	226.06	0.77	0.645
Linear	3	1281.1	1281.1	427.04	1.45	0.247
Quadrado	3	479.0	479.0	159.68	0.54	0.656
Interação	3	274.4	274.4	91.47	0.31	0.817
Erro Residual	30	8812.3	8812.3	293.74		
Falta de ajuste	5	1619.6	1619.6	323.91	1.13	0.372
Erro Absoluto	25	7192.7	7192.7	287.71		
Total	39	10846.8				
Observações não usuais para Demanda (mV)						
Obs	Ordem Pad	Demanda	Ajuste	SE Ajus. Residual	Resid Padrão	
29	29	124.100	158.356	4.946	-34.256	-2.09 R
R indica uma observação com resíduo padrão grande.						
Coeficientes finais para Demanda iônica (mV)						
Constante				41.4387		
PCC (%)				8.07215		
Polímero (g/t)				0.0599248		
Sílica (g/t)				0.0193275		
PCC (%)*PCC (%)				-0.148499		
Polímero (g/t)*Polímero (g/t)				4.04594E-05		
Sílica (g/t)*Sílica (g/t)				-1.32736E-05		
PCC (%)*Polímero (g/t)				-0.00748438		
PCC (%)*Sílica (g/t)				0.000590625		
Polímero (g/t)*Sílica (g/t)				5.21250E-05

Figura 6.9 – Gráfico da superfície de resposta para a interação entre as dosagens de sílica, polímero e PCC quando avaliado o volume de água branca drenado

Figura 6.10 – Gráfico da superfície de resposta para a interação entre as dosagens de sílica, polímero e PCC quando avaliada a turbidez da água branca

Figura 6.11 – Gráfico da superfície de resposta para a interação entre as dosagens de sílica, polímero e PCC quando avaliada a interação do potencial iônico medido na água branca

Figura 6.12 – Gráfico de contorno da interação entre as dosagens de sílica, polímero e PCC quando avaliado o volume de água branca drenado

Figura 6.13 – Gráfico de contorno da interação entre as dosagens de sílica, polímero e PCC quando avaliada a turbidez da água branca

Figura 6.14 – Gráfico de contorno da interação entre as dosagens de sílica, polímero e PCC quando avaliado o potencial iônico medido na água branca

6.2.1 Discussão dos resultados

Nas condições correntes de operação da fábrica a carga mineral, polímero APAM e nanosílica estavam superdosados e não se tinha conhecimento disso (para 18% de PCC a dosagem realizada em máquina no horário de coleta dos insumos era: 170 g polímero PL 8660/t fibras e 3220 g NP 442/t fibras). Através de ensaios gradativos exploratórios, conseguiu-se obter, na fábrica, a massa refinada com menos carga mineral, e obtiveram os pontos adequados de dosagem de APAM e nanosílica, a partir da qual se fez o delineamento de experimentos que está descrito na Tabela 5.12 e seus resultados estão descritos nas Tabelas 6.7, 6.8, 6.9 e 6.10 avaliados com relação à turbidez, demanda iônica e drenagem.

Todo o teste foi realizado em condições baixas de concentração de sal, isso porque, acima de 100 mM de sódio a repulsão eletrostática entre as partículas é reduzida por blindagem eletrostática.

No estudo estatístico realizado a demanda não apresentou nenhuma interação significativa com o PCC ou a sílica e uma baixa adesão ao modelo estatístico ($R^2 = 18,8\%$), já a turbidez e volume apresentaram maior adesão ($R^2 = 50,6\%$ e $R^2 = 31,9\%$ respectivamente). Isso é compreensível por se tratar de uma simulação com interferentes reais para os quais não se teve controle durante os testes. Como mencionado anteriormente, o controle da quantidade de lixo iônico na água branca (demanda iônica) assim como a medição do zeta potencial das fibras é importante e deve continuar a ser medido apesar que não ter apresentado a maior significância neste trabalho. Quando avaliado o volume, estatisticamente, as interações significativas para esta medida foram polímero-polímero e PCC-sílica. Já no caso da turbidez, as interações significativas foram PCC-sílica, PCC-polímero e PCC-PCC. O que mostra que o papel da nanosílica, neste sistema monocomponente, não tem a função de agente de floculação, mas age como um auxiliar durante a floculação e retenção das partículas. Porque a

nanosílica aniônica nestas figuras apresentam influência tanto na turbidez, drenagem e demanda catiônica: é que apesar da análise de carga resultante, as ações são locais e entre os flóculos de retenção por ponte ainda existem sítios catiônicos nos quais a sílica pode fazer interferência.

Em uma sistema de retenção e drenagem de máquina eficiente devemos ter a maior drenagem possível com a maior retenção de cargas, fibras e outras partículas. Por isso são almejadas a menor turbidez da água branca, demanda iônica mais próxima da neutralidade e o maior volume de água drenado. Na prática, para a máquina simulada, a neutralidade total da demanda iônica (retirada total do lixo iônico da água) não permite um boa maquinabilidade (ocorrem muitos rompimentos na folha na sessão de prensas e secaria). Sendo assim, conforme as figuras 6.11 e 6.14, a menor demanda iônica está em baixas dosagens de polímero (abaixo de 200 g/t) e dosagens altas de sílica (acima de 2000 g/t).

Como o máximo de turbidez na água branca do teste significa que a retenção foi muito pobre, na figura 6.10 e 6.13 pode-se ver que a menor turbidez (maior retenção de finos e cargas) é obtida em concentrações altas de polímero (acima de 300 g/t) e concentração de nanosílica a partir de 1500 g/t.

Já o ideal seria ter o maior volume de água branca drenado durante o teste, sendo assim, nas figuras 6.9 e 6.12 pode-se ver que isso ocorre dosando entre 200 a 300 g de polímero/t e próximo a 1500 g de sílica/t.

Combinando todos os resultados obtidos havia uma indicação que, para um papel com carga de 18%, deveríamos considerar a dosagem de 1500 g sílica/t fibras e próximo aos 200 g polímero/t fibra (considerando a otimização dos agentes químicos dosados e o menor custo de produção). Estas foram as condições consideradas ideais de dosagem e utilizada para a produção de folhas formadas em laboratório com teor ideal de nanosílica cujos resultados estão descritos a seguir.

6.3 Caracterização das folhas formadas

6.3.1 Formação de folhas e teste físicos

Definidas, conforme parágrafo anterior, as melhores condições de dosagem de polímero, carga e sílica no teste de drenagem, 10 folhas manuais foram formadas, em laboratório, no tamanho de 20 x 20 cm para a realização dos ensaios de rasgo e tração. Com isso verificamos qual o impacto destas dosagens na qualidade do papel (resistência).

Para que os resultados fossem comparáveis, a quantidade de fibras por área da folha (gramatura) e a espessura das folhas testadas também precisaram ser mensurados. Todos os resultados obtidos encontram-se na Tabela 6.11.

Tabela 6.101 – Resultado dos testes físicos realizados nas folhas formadas com diferentes teores de sílica.

Testes	Sem sílica	1500g de sílica/t	2000g de sílica/t
Gramatura (g/m ²)	83,50	78,64	80,27
Espessura (μm)	130,00 ± 7,5	117,00 ± 3,83	133,00 ± 2,67
Rasgo (mN)	550,00 ± 82,25	588,00 ± 83,67	527,00 ± 90,50
Tração (kNm/kg)	34,01 ± 13,15	40,32 ± 0,16	35,07 ± 1,81

Com estes resultados observou-se que a folha com quantidade 1500g/t de sílica apresenta uma melhor resistência (valores de tração e rasgo maiores) quando comparados aos valores obtidos nos mesmos testes nas amostras sem sílica ou com alto teor de sílica. Isso significa que a uma mesma concentração de polímero de retenção dosado, a adição de sílica auxilia na melhoria da resistência (tração e rasgo) das folhas formadas, mesmo não sendo um sistema dual. Entretanto esta observação deve ser vista com cuidado pois os desvios padrões da Tabela 6.11, principalmente em índice

do rasgo, mostram que é necessário um experimento estatisticamente mais significativo também para testes físicos.

6.3.2 Microfotografia

As mesmas folhas manuais formadas para realização dos testes de resistência foram utilizadas para a realização da microfotografia em MEV. Nas fotos tiradas que a folha formada sem a adição de sílica (figura 6.15 A) teve os finos e cargas retidos durante a drenagem da água porém em menor quantidade quando comparado com as folhas formadas com a adição de sílica (figuras 6.15 B e 6.15 C). Também fica evidente que o papel tem um contaminante, que não pode ser identificado (parte superior, lado esquerdo da figura 6.15 A).

Quando comparamos as figuras 6.15 B e 6.15 C fica notório que há diferença na fixação das cargas. Há mais cargas na superfície da folha (lado feltro) quando é utilizado a quantidade ideal de sílica. Já quando foi utilizado sílica em excesso (figura 6.15 C) há mais fibras aparentes na foto. Algumas contaminações também aparecem na figura 6.15 C mostrando que pode ter havido desprendimento de algum material do formador de folhas utilizado (canto inferior da figura).

Figura 6.15 – Microfotografia do lado que vai em contato com o feltro (rolo prensa) da folha formada, sendo: A) sem a adição de sílica (topografia ampliada em 500 vezes e 5000 vezes respectivamente); B) com adição de 1500g sílica/t fibra (topografia ampliada em 500 vezes e 5000 vezes respectivamente); e C) com adição de 2000g sílica/t fibra (topografia ampliada em 500 vezes e 5000 vezes respectivamente)

7 CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Existem diferentes entendimentos do que sejam floculação e aglomeração em meio coloidal, que incluem desde a noção de coagulação ou colapso da fase dispersa, agregação que retira material da fase coloidal, adição especificamente de polímeros como agentes de agregação, mecanismo específico da teoria de dupla camada, formação de material denso a partir do meio mais disperso, entre outras idéias a mais.

Embora haja muita publicação sobre vários aspectos de interação de cada tipo de agente de retenção, da qual o Capítulo 2 de "Revisão Bibliográfica", Capítulo 3 de descrição de "Mecanismos de Retenção e Drenagem" e Capítulo 4 sobre "Técnicas Analíticas" descrevem os trabalhos mais relevantes, o entendimento dos princípios da química coloidal e sua passagem para a prática de retenção e drenagem ainda necessita de mais pesquisa intensa. Note-se que mesmo os estudos de floculação de carga mineral não são facilmente trasladados quando se estuda com adição de água branca, fibras e finos, ou seja, quando em situação de retenção e drenagem.

Fica claro que ter flocos com tamanhos grandes não significa ter a melhor retenção e drenagem. Apesar de utilizar o polímero aniônico seguido da nanosílica aniônica, em lugar de estratégia dual de agentes de retenção que possibilite o mecanismo de microneutralização de cargas devido a adição de nanosílica, ainda houve espaço para, entre as poucas regiões catiônicas dos flocos, a nanosílica permear na estrutura destes flocos resultando no colapso de polímeros, finos e partículas de cargas minerais, no meio das fibras celulósicas. Esta contração resulta em flocos menores e mais densos, favorecendo a velocidade de drenagem e melhorando a formação de folhas. Esta constatação fica clara nos resultados da primeira parte do trabalho ao

analisar as superfícies de resposta da utilização do polímero e nanosílica em floculação de PCC.

A drenagem da água utilizada como veículo de carreamento das fibras na fabricação de papel é muito importante, pois quanto mais úmido o papel chegar à secaria mais energia será necessária para a secagem e, conseqüentemente, maior o custo agregado. Porém, para uma boa maquinabilidade e qualidade do produto final é necessário a retenção de cargas, fibras e finos (por esse motivo o entendimento do funcionamento e sinergia dos polímeros adicionados com as outras micro/nanopartículas do sistema é importante para a retenção).

Como uma das contribuições futuras recomenda-se o estudo da utilização de micropartículas e nanopartículas carregadas positivamente, não necessariamente nanosílica, e sim outros materiais seja organo-modificados ou simples inorgânicos como boemita de alumínio. Nanopartículas catiônicas podem trabalhar com diferentes mecanismos de floculação, o que significa que será eficaz tanto com polímero aniônico quanto catiônico, ou até mesmo como pré-agente de retenção antes de polímeros.

Também recomenda-se um estudo e a revisão do posicionamento da fábrica com relação à utilização do polímero aniônico com a sílica aniônica para o sistema de retenção e drenagem. Como mostrado anteriormente, este sistema não traz o benefício das micropontes como o sistema dual possibilita, tendo perdas no processo de retenção e drenagem. Outro ponto será revisar a dosagem dos agentes químicos pois ficou claro uma superdosagem que implica no aumento de custo do processo sem melhoria de qualidade do produto final.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

D'ALMEIDA, M. L. O. (ed.) **Celulose e papel**. 2ª. ed. IPT. São Paulo, 1988.

ANTUNES, E., GARCIA, F. A. P., FERREIRA, P., BLANCO, A., NEGRO, C., RASTEIRO, M. G. **Effect of water cationic content on flocculation, flocs resistance and reflocculation capacity of PCC induced by polyelectrolytes**. *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 47, num. 16, p. 6006 - 6013, 2008.

AU, C. O.; THORN, I.; JOHANSSON, K. **The use of retention and drainage aids in the wet-end**. Chapter 2 in: *Applications of Wet-End Paper Chemistry*, Au, C. O.; Thorn, I. (eds), p. 11 - 26, Springer. 1995.

BIGGS, S. **Polymeric flocculants**. in: *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, p. 4973 - 4989, P. Somasundaran (ed). Columbia Univ. NY 2006.

BLANCO, A.; NEGRO, C.; TIJERO, J. **Developments in folcculation: a literature review**. *Pira Intern.* p. 152. UK. 2001

BLUTE, I., PUGH, R. J., PAS, J. Van de, CALLAGHAN, I. **Silica nanoparticle sols: I. Surface chemical characterization and evaluation of the foam generation (foamability)**. *Journal of Colloid and Interface Science*. vol. 313, num. 2, p. 645 - 655, 2007.

BLUTE, I., R. J., PAS, J. Van de, CALLAGHAN, I. **Silica nanoparticle sols: III. Monitoring the state os agglomeration at the air/water interface using the Langmuir-Blodgett technique**. *Journal of Colloid and Interface Science*. vol. 336, num. 2, p. 584 - 591, 2009.

CASEY, J. P. **Pulp and paper: chemistry and chemical technology**. 3ª. ed. Wiley, 1980.

ENARSSON, L.; WÅGBERG, L. **Adsorption kinetics of cationic polyelectrolyte studied with stagnation point adsorption reflectometry and quartz crystal microgravimetry**. *Langmuir*. vol. 24, num.14, p 7329 - 7337, 2008a.

ENARSSON, L.; WÅGBERG, L. **Conformation of preadsorbed polyelectrolyte layers on silica studies by secondary adsorption of colloidal sílica**. *Journal of Colloid and Interface Science*. vol. 325, num.1, p. 84 - 92, 2008b.

FISH, P., **Colloidal silica**. Chapter 3 in: J. M. Rodrigues (ed.), *Micro and nanoparticles in papermaking*, p. 55 - 63. Tappi Press, 2005a.

FISH, P., **Colloidal silica application**. Chapter 4 in: J. M. Rodrigues (ed.), *Micro and nanoparticles in papermaking*, p. 65 - 73. Tappi Press, 2005b.

GÄRDLUND, L.; WÅGBERG, L.; GERNANDT, R. **Polyelectrolyte complexes for surface modification of wood fibers: II. Influence of complexes on wet and dry strength of paper**. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. vol. 218, num. 1 - 3, p. 137 - 149, 2003.

GAUDREAU, R., Di CESARE, N., WEITZ, D., Van de VEN, T. G. M. **Flocculation kinetics of precipitated calcium carbonate**. *Colloids and Surface A: Physicochem. Eng. Aspects*. vol. 340, num.1 - 3, p. 56 - 65, 2009a.

GAUDREAU, R., Di CESARE, N., WEITZ, D., Van de VEN, T. G. M. **The structure and strength of flocs of precipitated calcium carbonate induced by various polymers used in papermaking**. in: *14th Fundamental Research Symposium*, session 7, p. 1193 - 1219, FRC, Oxford, 2009b.

GERNANDT, R., WÅGBERG, L., GÄRDLUND, L., DAUTZENBERG, H. **Polyelectrolyte complexes for surface modification of wood fibers: I. Preparation and characterization of complexes for dry and wet strength improvement of paper**. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. vol. 213, num. 1, p. 15 - 25, 2003.

GUYARD, A.; CHABOT, B.; DANEAU, C. **Use of cationic polyelectrolytes for the fixation of anionic trash onto silica particles**. *Journal of Pulp and Paper Science*. vol. 33, num. 1, p. 9 - 14, 2007.

GULLICHSEN, J.; FOGELBOLM, C. **Chemical pulping – Papermaking science and technology**. Book 6A, PI Press, Finland, 1999.

HON, D. N. S.; SHIRAISHI, N. **Wood and cellulosic chemistry**. 2. ed., Marcel Dekker, New York, 2001.

HOLMBERG, M., WIGREN, R., ERLANDSSON, R., CLAESSEN, P.M. **Interactions between cellulose and colloidal silica in the presence of polyelectrolytes**. *Colloids and surfaces. A, Physicochemical and engineering aspects*,. vol. 129 - 130, num. 1, p. 175 - 183, 1997.

HUBBE, M. A. **Mechanistic aspects of microparticle system**. *TAPPI Journal*. vol. 4, n. 11, p. 23 - 27, 2005a.

HUBBE, M. A. **Microparticle programs for drainage and retention**. Chapter 1 in: *Micro and nanoparticles in papermaking*, J. M. Rodrigues (ed.). p. 1 - 36, Tappi Press, 2005b.

HUBBE, M. A. **Why do different charge demand tests give different endpoints?** in: *Proc. Pira 2005 Sci. Tech. Advan. Wet End Chem*. p. 1 - 21, Lisbon, Portugal, Pira International, Leatherhead, Surrey, UK, 2005c

HUBBE, M. A. **Selecting laboratory test to predict effectiveness of retention and drainage aid programmes.** *Paper Technology*, vol. 44, num. 8, p. 20 - 34, 2003.

HUBBE, M. A. **Selecting and interpreting colloidal charge measurements.** in: *Proc. Sci. Tech. Adv. Wet end Chem.* Barcelona, PIRA, paper 1, p. 1 - 26, June 2000.

HUBBE, M. A., Nako, H., McNeal, M. R. **Retention aid polymer interactions with cellulosic surfaces and suspensions: A review.** *Bioresources*, vol. 4, num. 2, p. 850 - 906, 2009.

JESIONOWSKI, T.; TEPPER, B.; KRYSZTAFKIEWICZ, A. **Characterization of spherical silicas obtained from sodium silicate and hydrochloric acid in emulsion medium using hexane as the organic phase.** *Surface and Interface Analysis*. vol. 39, num. 12 - 13, p. 948 - 957, 2007.

KHOSRAVANI, A., LATIBARI, A. J., MIRSHOKRAEI, S. A., RAHMANINIA, M., NAZHAD, M. M. **Studying the effect of cationic starch-anionic nanosilica system on retention and drainage.** *Bioresources*, vol. 5, num. 2, p. 939 - 950, 2010.

LARSSON, A. **The size and shape of silica particles.** *Colloid Polym. Sci.* vol. 277, num. 7, p. 680 - 686, 1999.

NORELL, M.; JOHANSSON, K.; PERSSON, M. **Retention and drainage.** in *Papermaking Science and Technology*, J. Gullichsen and H. Paulapuro (eds), vol. 4, num. 3. Finnish Paper Engineers' Association. Finland, 2000.

OVENDEN, C.; XIAO, H.; WISEMAN, N. **Retention aid systems of cationic microparticles and anionic polymer.: experiments and pilot machine trials.** *TAPPI Journal*. vol. 83, num. 3, p. 80 - 85, 2000.

RADTCHENKO, I. L.; PAPASTAVROU, G.; BORKOVEC, M. **Direct force measurements between cellulose surfaces and colloidal silica particles.** *Biomacromolecules*. vol. 6, p. 3057 - 3066, 2005.

RASTEIRO, M. G.; GARCIA, F. A. P.; FERREIRA, P.; BLANCO, A.; NEGRO, C.; ANTUNES, E. **Evaluation of flocs resistance and reflocculation capacity using the LDS technique.** *Power Technology*. vol. 183, p. 231 - 138, 2008.

RUNDLÖF, M; WÅGBERG, L. **Formation of multilayers on silica surfaces of a cationic polyelectrolyte and dissolved and colloidal substances originating from mechanical wood pulp-adsorption and influence on adhesion.** *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. vol. 237, num. 1, p. 33 - 47, 2004.

RUSSEL, J. B. *Química Geral*, São Paulo, Editora Mc Graw-Hill do Brasil. 1994.

SANDOZ LTD SANDOZ. **Chemicals for the paper industry**. 1^a ed. [S.l.]: Sandoz, 1974. v. 1.

SENNERFORS, T. **Polymer – Nanoparticle complexes: Fundamentals and applications of interfacial behavior**. in: *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, p. 4874 - 4884, P. Somasundaran (ed.). Columbia Univ. NY 2006.

SENNERFORS, T.; SOLBERG, D.; TIBERG, F. **Adsorption os polyelectrolyte-nanoparticle systems on sílica: Influence of ionic strength**. *Journal of Colloid and Interface Science*. vol. 254, p. 222 - 226, 2002

SILVA, R., HARAGUCHI, S. K., MUNIZ, E. C., RUBIRA, A. F. **Aplicação de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos**. *Química Nova*, vol. 32, num. 3, p. 661 - 671, 2009.

SMOOK, G. A. **Handbook for pulp & paper technologists**. 2nd. Edition. Angus Wide Publications, 1994.

SOLBERG, D.; WÅGBERG, L. **Adsorption and flocculation behavior of cationic polyacrylamide and colloidal silica**. *Colloids and Surfaces*. vol. 219, p. 161 - 172, 2003.

UNGER, K.; KUMAR, D. **Chapter 1. Brief historical review and current star-of-the-art of sílica**. in: *Adsorption on Sílica Surfaces*, p. 1 - 7, E. Papirer (ed.) CRC Press 2000.

Van de VEN, T. G. M. **Orthokinetic heteroflocculation in papermaking**. in: *Highlights in Colloid Science*, p. 1 - 20, D Platikanov, D Exerowa (eds.) Wiley, 2009.

WÅGBERG, L.; WINTER, L. **Chapter 1. Papermaking chemicals and their function**. in: Au, C. O.; Thorn, I. (eds.), *Applications of Wet-End Paper Chemistry*, Springer. 1995.

WANG, X. H.; JIANG, C. **Papermaking Part I: Surface and colloid chemistry of pulping process**. in: *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, p. 4415 - 4434, P. Somasundaran (ed). Columbia Univ. NY 2006a.

WANG, X. H.; JIANG, C. **Papermaking Part II: Surface and colloid chemistry of pulping process**. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, p. 4435 - 4451, P. Somasundaran (ed). Columbia Univ. NY 2006b.

XIAO, H. **Micro or nanoparticle-polymer flocculation systems**. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, p. 3871 - 3886, P. Somasundaran (ed). Columbia Univ. NY 2006.

YAN, Z.; DENG, Y. **Cationic microparticle based flocculation and retention systems**. *Chemical Engineering Journal*. vol. 80, num. 1, p. 31 - 36, 2000.

Normas utilizadas no trabalho:

International Standard Organization:

ISO 534:2011 Paper and board - Determination of thickness, density and specific volume

ISO 1924-1 2 3 Paper and board - Determination of tensile properties

ISO 1974:1990 Paper - Determination of tearing resistance (Elmendorf method)

ISO 5269-1:2005 Pulps - Preparation of laboratory sheets for physical testing - Part 1: Conventional sheet-former method

ISO 12625-6:2005 - Tissue paper and tissue products - Part 6: Determination of grammage

Technical Association of Pulp and Paper Industry

TAPPI T 261 cm-10 - Fines fraction by weight of paper stock by wet Screening

TAPPI T 271 om-98 - Fiber length of pulp and paper by automated optical analyzer using polarized light

TAPPI T 550 om-98 - Determination of equilibrium moisture in pulp, paper and paperboard for chemical analysis

APÊNDICE A – ESTUDO ESTATÍSTICO DA VARIÂNCIA DO TESTE DE AVALIAÇÃO DE INTERFERENTES DA FLOCULAÇÃO

Teste estatístico realizado para verificar se a média e o desvio padrão do experimento que avalia os interferentes (concentração de sal, pH, tipo de sílica ou concentração da sílica) influenciariam no tamanho médio final do floco, são iguais. Ao intervalo de confiança de 95%, o P valor, na avaliação das médias, é inferior ao intervalo de confiança, a hipótese nula é rejeitada, ou seja há evidência amostral que as médias são estatisticamente diferentes.

Tabela A.1 – Resultado da análise estatística da igualdade das médias e desvios padrão dos resultados obtidos no experimento.

One-way ANOVA: Tamanho médio do floco					
Termo	DF	SS	MS	F	P
Cond. de teste	23	1265.043	55.002	357.06	0.000
Erro	24	3.697	0.154		
Total	47	1268.740			
S = 0.3925 R-Sq = 99.71% R-Sq(adj) = 99.43%					
CIs individual a 95% para média baseada no desvio padrão combinado					
Nível	N	Média	Desv. Pad.		
0,01/4,5/442/1	2	13.024	0.190	(*)	
0,01/4,5/442/2	2	13.508	0.185	(*)	
0,01/4,5/442/5	2	17.843	0.282		(*)
0,01/4,5/780/1	2	19.415	0.191		(*)
0,01/4,5/780/2	2	22.872	0.299		(*)
0,01/4,5/780/5	2	8.580	0.052	(*)	
0,01/6,5/442/1	2	9.468	0.590	(*)	
0,01/6,5/442/2	2	19.730	0.132		(*)
0,01/6,5/442/5	2	14.229	0.143	(*)	
0,01/6,5/780/1	2	14.965	0.105		(*)
0,01/6,5/780/2	2	11.423	0.825	(*)	
0,01/6,5/780/5	2	9.145	0.340	(*)	
0,1/4,5/442/1	2	10.842	0.880	(*)	
0,1/4,5/442/2	2	8.234	0.054	(*)	
0,1/4,5/442/5	2	17.874	0.110		(*)
0,1/4,5/780/1	2	21.979	0.147		(*)
0,1/4,5/780/2	2	22.804	0.346		(*)
0,1/4,5/780/5	2	10.473	0.057	(*)	
0,1/6,5/442/1	2	6.965	0.035	(*)	
0,1/6,5/442/2	2	24.559	0.272		(*)
0,1/6,5/442/5	2	19.435	0.684		(*)
0,1/6,5/780/1	2	12.691	0.106	(*)	
0,1/6,5/780/2	2	16.261	0.852	(*)	
0,1/6,5/780/5	2	11.654	0.099	(*)	

Desvio padrão combinado = 0.392

Tabela A.1 – Resultado da análise estatística da igualdade das médias e desvios padrão dos resultados obtidos no experimento – continuação.

Teste de Variâncias iguais: Tamanho médio de floco				
Intervalo de confiança Bonferroni de 95% para desvios padrão				
Cond. de teste	N	Inferior	Desv. Pad.	Superior
0,01/4,5/442/1	2	0.057793	0.189505	145.155
0,01/4,5/442/2	2	0.056499	0.185262	141.905
0,01/4,5/442/5	2	0.086043	0.282136	216.107
0,01/4,5/780/1	2	0.058224	0.190919	146.238
0,01/4,5/780/2	2	0.091218	0.299106	229.106
0,01/4,5/780/5	2	0.015958	0.052326	40.080
0,01/6,5/442/1	2	0.179848	0.589727	451.713
0,01/6,5/442/2	2	0.040110	0.131522	100.742
0,01/6,5/442/5	2	0.043560	0.142836	109.408
0,01/6,5/780/1	2	0.031916	0.104652	80.160
0,01/6,5/780/2	2	0.251658	0.825194	632.073
0,01/6,5/780/5	2	0.103725	0.340118	260.520
0,1/4,5/442/1	2	0.268479	0.880348	674.319
0,1/4,5/442/2	2	0.016389	0.053740	41.163
0,1/4,5/442/5	2	0.033425	0.109602	83.951
0,1/4,5/780/1	2	0.044854	0.147078	112.657
0,1/4,5/780/2	2	0.105666	0.346482	265.395
0,1/4,5/780/5	2	0.017467	0.057276	43.871
0,1/6,5/442/1	2	0.010782	0.035355	27.081
0,1/6,5/442/2	2	0.082808	0.271529	207.983
0,1/6,5/442/5	2	0.208745	0.684479	524.290
0,1/6,5/780/1	2	0.032347	0.106066	81.243
0,1/6,5/780/2	2	0.259853	0.852064	652.654
0,1/6,5/780/5	2	0.030190	0.098995	75.827
Teste de Bartlett's (distribuição normal)				
Teste estatístico = 25.02, p-value = 0.349				

Da mesma forma considere, para o teste de hipótese das variâncias, a hipótese nula como sendo as variâncias iguais. Como P valor é maior que o intervalo de confiança (95%) a hipótese nula não pode ser rejeitada. Desta forma podemos considerar que as variâncias são estatisticamente iguais. A figura A.1 mostra graficamente este resultado.

Figura A.1 – Gráfico da análise dos dados do teste de variância do resultado das condições de teste para verificar os interferentes no crescimento do floco formado com PCC

APÊNDICE B – RESULTADO COMPLETO DO EXPERIMENTO DE FOCULAÇÃO/DEFLOCULAÇÃO/REFLOCULAÇÃO

Neste apêndice estão os dados completos do experimento realizado para simular a foculação/defloculação/refloculação com a partícula padrão (PCC).

Tabela B.1 – Resultado, a cada minuto, do crescimento do floco durante a foculação/defloculação/refloculação do PCC, Polímero PL 8660 e Sílica NP 442.

CONDIÇÃO DO TESTE 1 0 mg sílica/g, 0 Hz, 0 rpm			CONDIÇÃO DO TESTE 2 2 mg sílica/g, 0 Hz, 0 rpm			CONDIÇÃO DO TESTE 3 0 mg sílica/g, 20 Hz, 0 rpm		
Tempo (min)	Média (µm)	Mediana (µm)	Tempo (min)	Média (µm)	Mediana (µm)	Tempo (min)	Média (µm)	Mediana (µm)
1	7,50	5,06	1	6,95	6,64	1	5,29	4,79
2	15,17	6,46	2	18,73	12,48	2	15,36	10,66
3	28,36	7,78	3	37,9	19,49	3	45,87	22,31
4	41,28	8,84	4	37,9	19,49	4	83,19	36,88
5	60,81	10,74	5	88,47	36,08	5	104,99	47,60
6	72,18	11,77	6	99,52	40,97	6	113,83	54,22
7	79,92	12,77	7	107,72	45,51	7	118,47	59,02
8	86,47	14,33	8	110,43	47,79	8	117,51	61,28
9	88,98	16,22	9	111,43	49,94	9	116,75	63,51
10	94,31	19,73	10	111,30	50,71	10	115,53	65,40
11	93,25	22,71	11	109,37	51,96	11	113,54	65,48
12	96,96	27,44	12	108,79	52,87	12	111,81	66,51
13	98,70	32,02	13	105,88	52,53	13	108,90	66,34
14	98,22	34,76	14	103,61	51,96	14	107,74	66,40
15	96,29	36,96	15	103,27	52,83	15	25,44	11,81
16	105,38	43,29	16	100,71	51,78	16	18,55	10,69
17	95,89	40,05	17	99,38	52,14	17	23,88	11,98
18	95,03	41,05	18	97,96	51,44	18	29,51	13,13
19	95,32	41,79	19	96,22	50,99	19	34,40	13,97
20	92,65	41,25	20	94,82	50,47	20	39,61	14,93
21	92,16	41,92	21	93,39	49,67	21	43,29	15,66
22	90,51	41,61	22	92,07	49,68	22	45,66	16,08
23	91,28	42,07	23	92,07	49,68	23	50,21	17,14
24	89,90	42,10	24	89,25	47,70	24	52,96	17,78
25	88,97	41,73	25	88,36	46,91	25	53,15	17,86
26	88,30	41,38	26	86,58	46,06	26	54,24	18,04
27	86,41	40,54	27	88,24	47,05	27	55,89	18,30
28	87,15	40,66	28	84,31	44,62	28	56,95	18,57
29	86,19	40,16	29	84,87	44,95	29	56,95	18,57
30	85,17	39,51	30	84,50	44,61	30	58,75	19,39

Tabela B.1 – Resultado completo do planejamento de experimento utilizado para verificar o comportamento durante a floculação/defloculação/refloculação do PCC, Polímero PL 8660 e Sílica NP 442 (continuação).

CONDIÇÃO DO TESTE 4 2 mg sílica/g, 20 Hz, 0 rpm			CONDIÇÃO DO TESTE 5 0 mg sílica/g, 0 Hz, 2100 rpm			CONDIÇÃO DO TESTE 6 2 mg sílica/g, 0 Hz, 2100 rpm		
Tempo (min)	Média (µm)	Mediana (µm)	Tempo (min)	Média (µm)	Mediana (µm)	Tempo (min)	Média (µm)	Mediana (µm)
1	5,20	4,73	1	5,13	4,67	1	5,20	4,73
2	13,14	9,53	2	13,10	9,49	2	13,70	9,77
3	31,24	16,58	3	30,45	16,23	3	32,63	17,02
4	56,90	25,78	4	57,47	26,05	4	60,24	26,86
5	81,49	35,08	5	80,18	34,70	5	84,77	36,05
6	96,19	41,95	6	94,09	40,77	6	99,03	42,53
7	104,64	46,63	7	103,63	46,59	7	107,12	47,14
8	106,65	49,70	8	107,15	49,60	8	110,56	50,27
9	103,37	53,49	9	108,12	52,32	9	111,58	52,34
10	108,27	54,27	10	108,53	54,28	10	111,55	54,73
11	106,56	55,35	11	107,68	55,45	11	109,59	55,19
12	106,17	56,40	12	106,44	56,58	12	108,45	56,95
13	104,32	57,01	13	106,44	56,58	13	107,75	57,87
14	104,32	57,01	14	123,15	79,32	14	120,68	74,06
15	101,89	57,90	15	72,07	45,75	15	76,48	48,05
16	17,15	10,02	16	90,34	55,29	16	91,51	55,33
17	18,87	10,43	17	91,69	56,87	17	93,31	57,05
18	17,15	10,02	18	90,34	56,65	18	92,69	57,49
19	26,42	11,61	19	91,26	58,09	19	91,11	57,04
20	28,60	11,83	20	89,83	57,78	20	90,06	56,95
21	26,42	11,61	21	88,66	58,99	21	90,17	57,62
22	35,02	12,19	22	88,65	56,32	22	87,73	55,9
23	36,96	12,56	23	87,23	57,45	23	86,53	55,48
24	40,52	12,93	24	85,54	56,10	24	85,47	55,04
25	43,87	13,33	25	84,49	55,64	25	84,77	54,34
26	43,38	13,15	26	83,37	55,38	26	93,19	53,82
27	46,45	13,54	27	82,46	54,55	27	82,55	53,24
28	46,96	13,57	28	82,04	54,62	28	91,37	52,48
29	48,31	13,70	29	81,90	54,49	29	81,93	52,69
30	51,58	14,31	30	81,36	54,28	30	79,80	51,33

Tabela B.1 – Resultado completo do planejamento de experimento utilizado para verificar o comportamento durante a floculação/defloculação/refloculação do PCC, Polímero PL 8660 e Sílica NP 442 (continuação).

CONDIÇÃO DO TESTE 9 0 mg sílica/g, 0 Hz, 0 rpm			CONDIÇÃO DO TESTE 10 2 mg sílica/g, 0 Hz, 0 rpm			CONDIÇÃO DO TESTE 11 0 mg sílica/g, 20 Hz, 0 rpm		
Tempo (min)	Média (μm)	Mediana (μm)	Tempo (min)	Média (μm)	Mediana (μm)	Tempo (min)	Média (μm)	Mediana (μm)
1	5,26	4,78	1	5,18	4,74	1	5,20	4,73
2	14,32	10,06	2	13,80	9,83	2	12,34	9,09
3	36,47	18,43	3	31,26	16,43	3	27,41	14,98
4	67,93	29,89	4	58,00	25,72	4	50,26	22,79
5	91,08	38,84	5	82,22	34,15	5	72,96	30,35
6	106,92	46,29	6	97,95	40,23	6	90,63	36,92
7	113,01	50,79	7	107,50	45,40	7	98,41	40,60
8	116,55	54,56	8	110,58	48,11	8	102,47	43,39
9	115,63	56,51	9	112,84	50,81	9	104,51	45,35
10	115,15	58,14	10	111,08	50,91	10	105,09	47,32
11	113,16	58,30	11	112,56	53,32	11	106,78	49,12
12	110,43	58,57	12	110,63	54,35	12	105,73	49,73
13	109,32	58,94	13	108,21	53,74	13	103,97	50,41
14	108,28	59,58	14	105,70	53,42	14	102,06	50,62
15	105,97	59,56	15	103,74	53,17	15	14,87	9,38
16	103,81	58,45	16	104,26	55,35	16	17,44	10,03
17	103,31	59,80	17	101,34	54,41	17	18,74	10,23
18	100,94	58,20	18	99,43	53,94	18	23,17	10,91
19	100,29	58,81	19	97,86	53,62	19	27,89	11,45
20	98,55	57,79	20	95,37	52,64	20	30,91	11,66
21	98,01	56,32	21	93,12	50,90	21	35,21	12,00
22	94,94	55,57	22	90,60	50,19	22	37,50	12,13
23	91,99	54,29	23	89,85	50,19	23	41,55	12,44
24	93,35	54,52	24	90,18	50,06	24	48,52	13,13
25	86,69	51,89	25	87,96	49,28	25	47,46	12,92
26	89,63	52,29	26	86,26	48,21	26	49,91	13,09
27	88,68	51,20	27	86,18	48,06	27	53,85	13,69
28	89,24	51,35	28	83,98	46,57	28	51,24	13,20
29	87,26	49,50	29	83,43	46,16	29	54,64	13,80
30	86,06	48,87	30	82,19	45,35	30	59,79	14,55

Tabela B.1 – Resultado completo do planejamento de experimento utilizado para verificar o comportamento durante a floculação/defloculação/refloculação do PCC, Polímero PL 8660 e Sílica NP 442 (continuação).

CONDIÇÃO DO TESTE 12 2 mg sílica/g, 20 Hz, 0 rpm			CONDIÇÃO DO TESTE 13 0 mg sílica/g, 0 Hz, 2100 rpm			CONDIÇÃO DO TESTE 14 2 mg sílica/g, 0 Hz, 2100 rpm		
Tempo (min)	Média (µm)	Mediana (µm)	Tempo (min)	Média (µm)	Mediana (µm)	Tempo (min)	Média (µm)	Mediana (µm)
1	5,21	4,77	1	5,70	5,32	1	5,38	4,98
2	13,55	9,69	2	14,32	10,21	2	14,07	9,99
3	30,73	16,23	3	28,54	15,34	3	31,18	16,41
4	55,48	24,71	4	48,90	21,28	4	55,35	24,65
5	78,54	32,56	5	48,90	21,98	5	77,25	32,02
6	92,58	38,17	6	81,72	32,93	6	93,65	38,62
7	99,97	41,78	7	90,34	36,89	7	101,54	42,33
8	104,41	44,67	8	95,86	39,95	8	105,77	46,09
9	104,79	45,75	9	97,09	41,34	9	104,83	47,13
10	105,77	47,33	10	97,35	42,83	10	105,37	48,43
11	106,13	49,65	11	98,49	44,46	11	103,96	49,03
12	106,64	50,59	12	96,30	44,27	12	103,95	50,58
13	104,37	51,01	13	95,53	45,15	13	101,70	49,95
14	101,97	50,48	14	110,83	64,75	14	122,78	76,34
15	16,12	9,67	15	70,28	40,90	15	73,98	44,39
16	15,91	9,65	16	81,96	44,30	16	87,79	50,79
17	18,51	10,16	17	83,63	45,81	17	89,11	51,55
18	21,84	10,66	18	84,13	46,26	18	87,82	51,39
19	24,98	10,96	19	82,54	45,48	19	86,40	50,69
20	25,16	10,86	20	82,79	45,74	20	87,67	52,21
21	30,48	11,30	21	82,18	45,73	21	85,23	50,81
22	32,21	11,37	22	81,25	45,83	22	84,15	49,64
23	42,93	12,33	23	80,49	45,26	23	82,79	49,16
24	39,60	11,39	24	80,85	45,56	24	82,25	48,72
25	48,65	12,94	25	78,61	44,07	25	80,92	48,19
26	46,44	12,54	26	77,75	43,52	26	81,31	48,17
27	52,05	13,29	27	76,82	42,75	27	78,74	46,26
28	55,98	13,93	28	77,49	43,13	28	79,53	46,58
29	49,46	12,71	29	76,28	42,14	29	76,84	44,57
30	52,91	13,24	30	74,97	41,20	30	77,41	45,16

APÊNDICE C – TESTES COMPLEMENTARES (ZETA POTENCIAL DA ÁGUA BRANCA E TAMANHO DAS PARTÍCULAS NANOMÉTRICAS)

Antes da realização da medição do tamanho da partícula nos testes de floculação, foi mensurado o tamanho das partículas da nanosílica utilizada sob as condições de 25°C de temperatura, água como diluente, índice de refração de 1,33 e viscosidade de 0,89 cP. Para esta medição, foi utilizado o equipamento “Submicron Particle Size Analyzer”, modelo N4Plus, fabricado pela Beckman Coulter que mede partículas de tamanho abaixo de submicrômetros.

A fim de verificar o tamanho das partículas que continuavam no sobrenadante após o tempo 30 (final) do teste de floculação, defloculação e refloculação, uma amostra foi coletada e analisada no mesmo equipamento. Os resultados encontrados estão na Tabela C.1 abaixo.

Tabela C.1 – Resultados da análise de tamanho de partícula das sílicas, e do sobrenadante do final do teste de floculação, refloculação e defloculação

Material	Diâm. médio (nm)	Desv. Pad. (nm)	Índice de polidispersividade
Sílica NP 442	24,6	1,1	1,55
Sílica NP 780	194,8	88,7	1,21
0 mg sílica/g, 0 Hz, 1500 rpm	2810,4	102,9	1,50
2 mg sílica/g, 0 Hz, 1500 rpm	3346,3	271,6	0,75
0 mg sílica/g sílica, 20 Hz, 0 rpm	3085,3	177,1	0,72
0 mg sílica/g, 0 Hz, 2100 rpm	2876,1	545,1	1,02
2 mg sílica/g, 0 Hz, 2100 rpm	2771,4	400,9	1,53

Da mesma forma, no teste que simula a drenagem de uma máquina de papel, foi mensurado o potencial zeta da água branca. A condição utilizada foi a mesma do teste, sendo simulado apenas o ponto central do delineamento de

experimentos (18% PCC, 300 g Pol. PL 8660/t de fibras e 1500 g Sílica NP 442/t de fibras). O valor de potencial zeta da água branca foi mensurado, em duplicata (numeradas como 1 e 2), no equipamento Zeta Potencial, modelo Delsa™ Nano, fabricado pela Beckman Coulter obedecendo a sequência abaixo:

- ✓ Primeiramente foi feita a drenagem da polpa celulósica, sem a adição de um agente químico (polímero ou sílica), dado nome de Branco.
- ✓ Posteriormente foi feita a drenagem da polpa celulósica, com a adição apenas do polímero, na concentração de 300 g/t fibras. A água coletada recebeu o nome de Polímero.
- ✓ Da mesma forma, foi feita a drenagem da polpa celulósica com a adição do polímero e posteriormente da sílica, na concentração de 1500 g/t fibras. A água coletada recebeu o nome de Sílica.

Tabela C.2 – Resultados da análise de potencial zeta da água branca de etapas diferentes do processo de drenagem do ponto central da superfície de resposta do planejamento de experimento de retenção e drenagem (18% PCC, 300 g PL 8660/t fibras e 1500 g NP 442/t fibras)

Amostra	Potencial zeta (mV)	Desv. Pad. (mV)	Mobilidade (cm²/Vs)	Desv. Pad. (cm²/Vs)
Branco 1	-9.3	0.48	-7.25E-05	3.76E-06
Branco 2	-11.68	0.42	-9.11E-05	3.23E-06
Polímero 1	-14.0667	0.32	-1.10E-04	2.57E-06
Polímero 2	-13.1733	0.17	-1.03E-04	1.26E-06
Sílica 1	-13.5667	0.83	-1.04E-04	6.11E-06
Sílica 2	-14.5367	0.00	-1.13E-04	1.33E-06

Os testes foram feitos em duplicata e os valores encontrados estão na Tabela C.2.

APÊNDICE D – DADOS DO TESTE DE RETENÇÃO E DRENAGEM

Neste apêndice estão os dados completos do experimento realizado para simular a interação entre PCC, fibras, aditivos químicos (PAC, matizante, alvejante), polímero de retenção e sílica em uma máquina de papel.

Tabela D.1 – Resultados do teste completo realizado no “Britt Jar” simulando concentração de PCC, quantidade de polímero e de sílica.

Teste	PCC (%)	Polímero (g/t)	Sílica (g/t)	Volume (mL/30 s)	Turbidez (NTU)	Demanda (meq/L)
1	11	300	1500	57	10,0	146,0
2				62	15,7	150,5
3	14	200	1000	55	13,7	145,8
4			2000	58	21,2	135,7
5				61	17,0	152,4
6			1000	51	22,5	144,0
7		400	1000	49	18,2	154,0
8			2000	56	28,6	162,9
9			1000	52	18,3	133,8
10			2000	43	11,3	133,8
11	18	130	1500	35	39,5	146,4
12				44	50,0	135,5
13		300	1500	49	27,1	172,5
14				45	20,4	171,1
15				33	21,0	190,0
16				55	21,6	187,4
17				39	48,4	167,8
18				39	22,9	157,5
19				37	20,7	166,3
20			660	40	21,7	142,9
21				46	29,2	137,2
22			1500	37	28,8	147,0
23				45	26,9	137,9
24	18	300	230	47	25,6	163,4
25			1500	42	33,4	124,1
26			230	62	57,8	143,8
27			1500	63	39,7	128,3
28				48	13,4	151,2
29		470	1500	46	30,9	177,9
30				83	24,3	169,6

Tabela D.1 – Resultados do teste completo realizado no “Britt Jar” simulando concentração de PCC, quantidade de polímero e de sílica (continuação).

Teste	PCC (%)	Polímero (g/t)	Sílica (g/t)	Volume (mL/30 s)	Turbidez (NTU)	Demanda (meq/L)
31	22	200	1000	64	48,8	173,3
32				65	59,3	166,0
33			2000	42	35,7	173,5
34				43	21,7	163,3
35		400	1000	64	29,0	148,6
36				58	38,4	154,5
37			2000	46	13,9	186,8
38				61	15,6	144,9
39	25	300	1500	46	17,7	157,1
40				52	18,7	142,8

Após a análise da superfície de resposta foi realizado o teste de normalidade dos dados. A figura D.1 mostra este resultado.

Figura D.1 – Gráfico da análise residual dos resultados de demanda iônica, turbidez e volume drenado, mostrando a normalidade dos dados.

APÊNDICE E – CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DA FOLHA DE LABORATÓRIO

Neste apêndice estão todas as fotos obtidas através da técnica de microscopia eletrônica de varredura realizada nas folhas formadas manualmente nas condições: sem sílica, com teor ideal de sílica e com alto teor de sílica. Foram as mesmas folhas utilizadas para a realização dos testes físicos.

Neste método, um feixe de elétrons de alta energia que incide na superfície da amostra coberta com ouro onde, ocorrendo uma interação, parte do feixe é refletido e captado pelo detector. Este feixe refletido é dividido em raios X (EDS), elétrons retroespalhados (BSE) e elétrons secundários (SE).

Através dos raios X é possível a determinação quantitativa e qualitativa da composição da amostra em certa região. Já os elétrons retroespalhados são obtidos através do que é refletido da interação elástica entre elétrons e o núcleo atômico dos elementos. Os elétrons secundários advêm da mudança inelástica entre elétrons e a amostra.

Nas figuras E.1, E.2, E.3, E.4, E.5 e E.6, as imagens A, C e D referem-se ao que foi detectado através do feixe de raios X e as imagens B referem-se aos elétrons retroespalhados.

Figura E.1 – Microfotografia da folha formada sem adição de sílica (lado feltro) sendo A) topografia ampliada em 500 vezes, B) retroespelhado, C) ampliação da topografia em 5000 vezes e D) ampliação da topografia em 10000 vezes

Figura E.2 – Microfotografia da folha formada sem a adição de sílica (lado tela) sendo A) topografia ampliada em 500 vezes, B) retroespeelhado, C) ampliação da topografia em 5000 vezes e D) ampliação da topografia em 10000 vezes

Figura E.3 – Microfotografia da folha formada com adição de 1500 g sílica/g Fibra (lado feltro) sendo A) topografia ampliada em 500 vezes, B) retroespehado, C) ampliação da topografia em 5000 vezes e D) ampliação da topografia em 10000 vezes

Figura E.4 – Microfotografia da folha formada com adição de 1500 g sílica/g Fibra (lado tela) sendo A) topografia ampliada em 500 vezes, B) retroespelhado, C) ampliação da topografia em 5000 vezes e D) ampliação da topografia em 10000 vezes

Figura E.5 – Microfotografia da folha formada com alto teor de sílica (2000 g/g Fibras - lado feltro) sendo A) topografia ampliada em 500 vezes, B) retroespehado, C) ampliação da topografia em 5000 vezes e D) ampliação da topografia em 10000 vezes

Figura E.6 – Microfotografia da folha formada com alto teor de sílica (2000 g/g Fibras - lado tela) sendo A) topografia ampliada em 500 vezes, B) retroespehado, C) ampliação da topografia em 5000 vezes e D) ampliação da topografia em 10000 vezes

BIOGRAFIA DO AUTOR

Evanice Torres Fernandes, nascida em São Paulo em 9 de junho de 1979, é Bacharel em Química pela Universidade Mackenzie e pós-graduada pela Fundação Carlos Alberto Vanzolini em Qualidade e Produtividade.

Teve seu início de carreira trabalhando em projetos de estudo de plantas medicinais (convênio entre a universidade e o IBAMA) que foi apresentado no II Encontro de Iniciação Científica - Instituto Presbiteriano Mackenzie.

Ingressou na empresa Amitel em 1998 onde trabalhou na área da qualidade com certificações. Dois anos depois iniciou seu estágio na Suzano com a área que mais gostava: Pesquisa e Desenvolvimento. Teve uma carreira de onze anos trabalhando com laboratórios, desenvolvimento de novos produtos e insumos.

Iniciou o mestrado em Engenharia Química na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo em 2010, desenvolvendo um trabalho, junto com a Suzano, na aplicação de nanosílica no sistema de retenção e drenagem da máquina de papel para entendimento dos mecanismos de reação, aplicação na melhoria do processo e redução de custo.

Hoje é Coordenadora de Laboratório responsável pela aplicação de instrumentos de medição em fábricas de papel e celulose assim como treinamentos na empresa Elof Hansson Brasil. Teve seu ingresso em 2011.