

**DEUSANILDE DE JESUS SILVA**

**QUÍMICA DA PARTE ÚMIDA EM PROCESSO DE  
FABRICAÇÃO DE PAPEL - Interações em interfaces sólido-  
líquido**

**SÃO PAULO**

**2010**

**DEUSANILDE DE JESUS SILVA**

**QUÍMICA DA PARTE ÚMIDA EM PROCESSO DE  
FABRICAÇÃO DE PAPEL - Interações em interfaces sólido-  
líquido**

Tese apresentada à Escola Politécnica da  
Universidade de São Paulo para obtenção  
do título de Doutor em Engenharia

**São Paulo  
2010**

**DEUSANILDE DE JESUS SILVA**

**QUÍMICA DA PARTE ÚMIDA EM PROCESSO DE  
FABRICAÇÃO DE PAPEL - Interações em interfaces sólido-  
líquido**

Tese apresentada à Escola Politécnica da  
Universidade de São Paulo para obtenção  
do título de Doutor em Engenharia

Área de Concentração:  
Engenharia Química

Orientador:  
Prof. Dr. Song Won Park

**São Paulo**  
**2010**

## **FICHA CATALOGRÁFICA**

**Silva, Deusanilde de Jesus**

**Química da parte úmida em processo de fabricação de papel: interações em interfaces sólido-líquido / D.J. Silva. -- ed.rev. -- São Paulo, 2010.**

**243 p. + apêndices**

**Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.**

**1. Fabricação do papel 2. Polímeros sintéticos 3. Química Coloidal 4. Nanotecnologia I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II. t.**

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais,  
Terezinha Cardoso da Silva e  
Deijaniro Jonas da Silva, *in memoriam*.

## AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Song Won Park da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Poli-USP, pelo convite para realização deste trabalho.

Ao Professor Dr. Orlando Jose Rojas da Universidade do Estado da Carolina do Norte, NCSU, pela acolhida, pelas trocas de idéias, pela sua incessante disposição em ajudar aos seus orientados, pela motivação, pelo aprendizado e pela amizade.

Ao Professor Dr. Martin Allen Hubbe, NCSU, pela acolhida, pelas trocas de idéias, pela convivência, pelas sugestões e pela amizade.

Ao meu marido, José Mauro de Almeida, e ao meu filho, Victor Augustus Silva de Almeida, pela paciência e pela compreensão nos momentos difíceis da elaboração do presente trabalho.

Aos colegas da Escola Politécnica da USP, pela amizade e convivência durante o tempo de Pós Graduação.

Aos colegas Wilson Hirota e Michele Rocha da Poli-USP, pela ajuda no uso dos equipamentos Coulter N4 Plus e Malvern Mastersizer, respectivamente.

Aos profissionais do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da USP, Alexandre Rodrigues de Oliveira, Fabrícia Rodrigues Lima de Souza, Fátima Suely Roldan, Maria das Graças Alves de Sousa, Maria do Carmo Neves, Maria Elisete Alves Monteiro, Maria Lúcia Adamo Attar, Sílvia Martins Baeder e Terezinha Miranda Costa, pela suas respectivas contribuições e amizade.

Aos colegas da Universidade do Estado da Carolina do Norte, NCSU, especialmente aos colegas do Grupo de Colóides e Interfaces, pela convivência, pelas trocas de idéias e pela amizade que fizemos, apesar do pouco tempo em que estivemos juntos.

Ao colega Junlong Song, NCSU, pelo treinamento da técnica da balança microgravimétrica (QCM-D) e da técnica para confecção de filmes finos de celulose.

Ao colega Takashi Yamaguchi, Nippon Paper Co., pela sua contribuição nos testes desenvolvidos no Laboratório de Wet End Chemistry da Universidade do Estado da Carolina do Norte e por algumas comunicações pessoais sobre o processo de fabricação de papel.

À colega Sofia Contreras, NCSU, pelo treinamento na técnica de espalhamento estático de luz.

À colega Ingrid Hoeger, NCSU, pela ajuda na confecção das imagens no microscópio de força atômica, AFM.

À colega Kelley Spence, NCSU, pela ajuda nos ensaios de ângulo de contato.

Ao colega Youssef Habibi, NCSU, pelos ensinamentos e troca de idéias que contribuíram de forma significativa no andamento dos testes de laboratório.

Ao colega Xavier Turon, NCSU, pelas trocas de idéias e interpretação dos resultados de adsorção de polímero com a técnica QCM-D.

Ao Dr José Mauro de Almeida, pela sua grande ajuda na montagem de equipamentos para testes de laboratório na Universidade do Estado da Carolina do Norte.

Aos colegas do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, IPT, Antônio Santos Filho, Luiz Fernando dos Reis, Maria Luiza Otero D'Almeida e Patrícia Kaji Yasumura, pela contribuição em todas as etapas dos testes físicos em papéis.

Aos colegas da Votorantim Celulose e Papel (VCP), Piracicaba, Reginaldo de Oliveira e Shinji Sato, pela disponibilização do laboratório para testes de retenção e drenagem.

À colega Gabriela Morishita, VCP Piracicaba, pelo acompanhamento na realização dos testes no laboratório de retenção e drenagem.

Aos fornecedores de especialidades químicas para o setor de celulose e papel, Jorge Freire e Alexandre Frangioni da Blanver Farmoquímica Ltda, Roberto Cahen da Corn Products Brasil, Pérsio Alessandro Rodrigues e Nobuyuki Fujiwara da Eka

Chemicals do Brasil S. A.; Sílvia Takayama da Kemira Chemicals Brasil, e Júlio Costa da Specialty Minerals, pelo fornecimento de amostras de aditivos para a etapa da química da parte úmida da fabricação de papel.

A todos aqueles que colaboraram, direta ou indiretamente, na elaboração deste trabalho.



## RESUMO

Um polieletrólito catiônico (poliamina), com baixo peso molecular e elevada densidade de carga, normalmente aplicado como agente coagulante do lixo aniônico, foi usado para estudos de retenção e drenagem na fabricação de papel. O uso do carboximetil celulose de sódio para simulação do teor de lixo aniônico e seu efeito na retenção de cargas minerais foi uma característica importante para este trabalho. Pode ser observado que o aumento da dosagem do polímero catiônico tanto melhora a retenção de cargas minerais, avaliada pela turbidez do filtrado, quanto melhora a drenagem do sistema, avaliada pela velocidade de escoamento. Entretanto, elevadas dosagens deste polímero comprometeram os resultados destes parâmetros devido à inversão de carga do sistema. Pode também ser confirmado que forças de cisalhamento excessivas prejudicam a retenção de cargas minerais. Ademais, um polianfótero, com peso molecular e densidade de carga elevados, contendo grupos positivo (*N*-[3-(*N,N*-dimetilamino)propil]acrilamida), negativo (ácido metileno butanodiólico) e nulo (acrilamida) na mesma cadeia, foi testado como agente de resistência a seco do papel. Todos os estudos em nível molecular sobre o comportamento do polianfótero em solução e o seu comportamento de adsorção sobre superfícies modelos carregadas, em diferentes condições de pH e de força iônica, foram importantes para explicar tanto dos fenômenos de adsorção, envolvendo fibras celulósicas e polianfótero, quanto o seu efeito na resistência mecânica do papel. Foi observado que a solubilidade do polímero aumenta à medida que o pH se distancia do seu ponto isoelétrico,  $pH_{PIE}$  7,3, e reduz para valores de pH próximos ao  $pH_{PIE}$ . O tamanho das estruturas do polianfótero depende do pH do meio de dispersão. As características de tamanho do polianfótero tanto sob a forma de cadeias individuais ou quanto sob a forma de agregados, foram medidas através da técnica de espalhamento dinâmico de luz. As propriedades viscoelásticas das camadas adsorvidas e a quantidade de polímero adsorvida foram medidas através da técnica da balança microgravimétrica com dissipação de energia. Estas duas determinações, associadas às imagens no microscópio de força atômica, foram importantes para o entendimento dos resultados práticos do uso do polianfótero como agente de resistência a seco do papel. Maiores resultados de resistência do papel, avaliada através da resistência à tração, foram alcançados para valores de pH próximos ao ponto isoelétrico onde foram encontrados o seguinte: (1) maiores tamanhos para as estruturas do polímero em solução, (2) maior quantidade de massa nas camadas adsorvidas e (3) a formação de camadas mais viscoelásticas. O fenômeno de separação de fases, associado à mudança da solubilidade do polímero em solução devido ao balanço dos grupos positivos e negativos ionizados ao longo da faixa de pH estudada, foi considerado o principal aspecto para a variação em tamanho dos agregados. Embora este polímero tenha apresentado comportamento antipolieletrólito devido à expansão da sua cadeia e ao aumento da densidade de carga com o aumento da força iônica, considerando o efeito da força iônica para pH 4,3, o comportamento de adsorção do polianfótero foi avaliado como o comportamento de um polieletrólito monocarregado de alta densidade de carga. Maiores e menores quantidades de massas adsorvidas foram encontradas para valores intermediários e extremos de força iônica, respectivamente. As interações eletrostáticas foram consideradas as principais responsáveis pela adsorção do polímero sobre superfícies carregadas. Entretanto, a blindagem de cargas foi considerada a explicação para os baixos valores de massa adsorvida para valores mais elevados de força iônica.

**Palavras-chave:** Polímeros sintéticos. Polieletrólito. Polianfótero. Interações eletrostáticas. Retenção e drenagem. Agente de resistência a seco do papel. Nanotecnologia. Química coloidal. Balança microgravimétrica com dissipação de energia. Microscopia de força atômica. Espalhamento dinâmico de luz.

## ABSTRACT

A cationic polyelectrolyte (polyamine), with low molecular weight and high charge density, usually applied as anionic trash coagulant, was used for the retention and drainage studies in the papermaking. The use of sodium carboxymethyl cellulose to simulate the anionic trash content and its effect on the filler retention was an important feature of the work. It could be noted that the increasing of the cationic polymer dosage improves both the filler retention, evaluated by the turbidity of the filtrate, and the system drainage, evaluated by the flow speed. However, high dosages of this polymer compromised the results of these parameters due to the reversal of the system charge. It can also be confirmed that excessive shear forces affect the filler retention. Furthermore, a polyampholyte, with high molecular weight and charge density, containing positive (*N*-[3-(*N,N*-dimethylamino)propyl]acrylamide), negative (methylene butanedioic acid), and neutral (acrylamide) groups in the same chain, was tested as a dry strength agent. All of the studies at molecular level concerning to the polyampholyte behavior in the solution and its adsorption behavior on charged model surfaces at different conditions of pH and ionic strength, were important to explain both the adsorption phenomena, involving cellulosic fibers and polyampholyte, and its impact on the paper strength. It was observed that the polymer solubility increases as the pH moves away from its isoelectric point,  $pH_{IEP}$  7.3, and decreases when the pH approaches close to  $pH_{IEP}$ . The sizes of the structures of the polyampholytes depend on the pH of the dispersion medium. Also the size characteristics of polyampholyte, both in individual and aggregated forms, were measured by dynamic light scattering technique. The viscoelastic properties of adsorbed layers, as well as the amount of the adsorbed polymer, were measured by quartz crystal microbalance technique with energy dissipation. These two measurements, associated with the atomic force microscopy images, were important to understand the practical results of polyampholyte usage as a dry strength agent. Best results of paper strength, evaluated by paper strength index, were achieved at pH close to the isoelectric point on which one were found the following features: (1) larger sizes of the polymer structures in solution, (2) higher amount of mass in the adsorbed layers, and (3) the formation of more viscoelastic layers. The phase separation phenomenon, associated with the change in the solubility of the polymer due to the balance of the positive and negative groups throughout the studied pH range, was considered the main aspect for the variation in size of the aggregates. Although this polymer shows antipolyelectrolyte behavior due to the expansion of the its chain and the increasing in charge density with the ionic strength, considering the effect of ionic strength at pH 4.3, the adsorption behavior of polyampholyte was evaluated as a monocharged polyelectrolyte behavior with high charge density. Major and minor amounts of adsorbed masses were found for intermediates and extremes values of ionic strength, respectively. The electrostatic interactions were considered the main cause of the adsorption on charged surfaces. However, the electrostatic screening was considered the explanation for the low values of adsorbed mass at higher values of ionic strength.

**Keywords:** Synthetic polymers. Polyelectrolyte. Polyampholyte. Electrostatic interactions. Retention and drainage. Paper dry strength agent. Nanotechnology. Colloidal chemistry. Quartz crystal microbalance with energy dissipation. Atomic force microscopy. Dynamic light scattering.

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - (A) Fotomicrografia de uma folha de papel mostrando as direções do comprimento da máquina (MD) e da largura da máquina (CD) e (B) fotomicrografia de uma folha de papel na direção perpendicular (ZD) às direções MD e CD.....	9
Figura 2.2 – Fotografia digital mostrando duas folhas de papel com tamanho de flocos diferentes: A- Folha formada com flocos maiores e B- Folha formada com flocos menores.....	10
Figura 2.3 - Fluxograma das etapas de formação de folha de uma fábrica genérica.....	11
Figura 2.4 - Etapas da fabricação de papel – máquina com mesa plana.....	13
Figura 2.5 – Ilustração da molécula de água.....	14
Figura 2.6 – Ilustração da estrutura da fibra de madeira.....	16
Figura 2.7 – (A) Ilustração de partícula de sílica coloidal com 5 nm e área superficial de 500 a 800 m <sup>2</sup> /g; (B) Partícula de sílica coloidal com elevada carga aniônica, e (C) Ilustração de partícula de sílica na forma de gel com área superficial de 1200 - 1400 m <sup>2</sup> /g.....	25
Figura 2.8 – (A) Ilustração de partícula de bentonita com área superficial acima de 800 m <sup>2</sup> /g, e (B) Ilustração de um micropolímero.....	26
Figura 2.9 - Ângulo de contato entre uma gota de líquido e uma superfície plana horizontal.....	29
Figura 2.10 - Ângulo de contato entre uma gota de líquido e uma superfície plana horizontal.....	30
Figura 2.11– Mecanismo de reação da cola AKD com a celulose.....	31
Figura 2.12 - Mecanismo de reação da cola ASA com a celulose.....	32
Figura 2.13 – Diagrama esquemático da estrutura da amilose.....	34
Figura 2.14 – Diagrama esquemático da estrutura da amilopectina.....	34
Figura 2.15 - Complexação das substâncias orgânicas dissolvidas e coloidais sobre a superfície do material fibroso.....	36
Figura 2.16 - Constituintes da suspensão de fibras.....	39

Figura 2.17 – Classificação, em tamanho, dos constituintes da suspensão de fibras. ....	40
Figura 2.18 – Ionização de grupos carboxílicos. ....	46
Figura 2.19 – Ilustração da estrutura polimérica da cadeia de celulose. Detalhe: presença de grupos carboxílicos e hidroxílicos.....	47
Figura 2.20 – Distribuição dos potenciais elétricos ao redor de uma partícula eletricamente carregada. ....	48
Figura 2.21– Ilustração da dupla camada elétrica da superfície do material fibroso. ....	49
Figura 2.22 – Energia potencial entre duas partículas. ....	50
Figura 2.23 – Comparação entre os tamanhos dos substratos presentes na suspensão de fibras e as dimensões de uma abertura da tela formadora (uc corresponde à unidade de comprimento).....	60
Figura 2.24 - Compressão da dupla camada elétrica.....	66
Figura 2.25 - Efeito da carga do contra-íon no potencial de superfície da partícula. ....	68
Figura 2.26 - Esquema ilustrando o modelo de floculação tipo <i>patch</i> . ....	69
Figura 2.27 - Etapas do modelo de floculação por pontes: (a) adsorção; (b) formação de <i>loops</i> e caudas; (c) agregação entre duas partículas; e (d) crescimento do floco. ....	72
Figura 2.28 - Esquema ilustrando a redução da eficiência de um polímero floculante submetido à forças hidrodinâmicas e de cisalhamento. ....	73
Figura 2.29 - Ilustração de sistema de floculação com a adição de dois polímeros de cargas opostas.....	76
Figura 2.30 - Ilustração do modelo de floculação com nano ou micropartículas....	77
Figura 2.31 - Mecanismo de floculação com nanopartículas de sílica catiônica e polímero aniônico na presença de polpa. ....	81
Figura 2.32 - Ilustração de floculação por rede. ....	84
Figura 3.1 - Ilustração do mecanismo de floculação com nano ou micropartículas utilizando amido como polímero catiônico, polímero aniônico e sílica coloidal. ...	95
Figura 3.2 - Caracterização da suspensão de fibras. ....	104
Figura 3.3 – Medidor do potencial zeta <i>Mutek SZP-06</i> .....	105
Figura 3.4 – Jarro de <i>Britt</i> para determinação da retenção e do teor de finos da polpa. ....	106

Figura 3.5 – (A) Medidor da demanda catiônica <i>Mütek PCD-03 Particle Charge Detector</i> da BTG e (B) Acessório para o medidor da demanda catiônica <i>Mütek PCD-T3 Titrator Three</i> da BTG. ....	108
Figura 3.6 – Curva para ajuste da demanda catiônica (DC) inicial do sistema com solução de carboximetilcelulose de sódio (CMC-Na). ....	112
Figura 3.7 - Efeito da dosagem de coagulante na demanda catiônica e na turbidez da água branca. Dosagens base papel seco: amido, 9 kg/t; cola AKD, 0,95 kg/t; carga PCC, 20% base papel seco; polímero aniônico, 0,1 kg/t; sílica aniônica, 3 kg/t. ....	116
Figura 3.8 - Efeito da dosagem de coagulante na drenagem do sistema. ....	118
Figura 3.9 – Efeito de forças de cisalhamento na demanda catiônica e na turbidez da água branca. Dosagens base papel seco: ATC, 0,5 kg/t; amido, 9 kg/t; cola AKD, 0,95 kg/t; carga PCC, 20% base papel seco; polímero aniônico, 0,1 kg/t; sílica aniônica, 3 kg/t. ....	120
Figura 4.1– Tratamento enzimático utilizado para limpeza dos sensores usados nos testes de adsorção, antecedendo a limpeza química. ....	124
Figura 4.2 – Procedimento de preparação de filmes finos de celulose. ....	126
Figura 4.3 – Fotomicrografia dos filmes de celulose gerada pela técnica de AFM. ....	127
Figura 4.4 – Procedimento para limpeza de sensores de sílica para QCM. ....	128
Figura 4.5 – Princípio de funcionamento da balança microgravimétrica com cristal de quartzo e dissipação de energia. ....	130
Figura 4.6 – Dissipação de energia: (A) Filme rígido e (B) Filme macio. ....	131
Figura 4.7 – Geometria da superfície modelo revestida com uma mono camada (A) e o esquema do modelo viscoelástico de Voigt (B). Em que “ <i>l</i> ” é a camada e “ <i>f</i> ” é fluido. ....	132
Figura 4.8 – (A) Esquema do funcionamento do microscópio de força atômica. (B) Forças interatômicas em função da distância para os três modos de operação do microscópio de força atômica: contato, contato intermitente e não contato. ....	135
Figura 4.9 – Princípio de funcionamento do AFM. ....	136
Figura 4.10 – Diagrama de bloco do funcionamento do COULTER N4 PLUS. ....	138
Figura 4.11 - Princípio de funcionamento do Mütek PCD-03. ....	139
Figura 5.1 – Diferentes conformações para as cadeias dos polianfóteros assimétricos. Em azul são os monômeros carregados negativamente; em	

rosa são os monômeros carregados positivamente e em cinza são os monômeros neutros. ....	154
Figura 5.2 – Esquema das configurações da cadeia de polianfótero próximo à superfície carregada: (a) Regime de pólo; (b) Regime de cerca e (c) Regime de panqueca. ....	157
Figura 5.3 – Esquema da configurações das cadeias de polianfóteros adsorvidos em camadas. (a) Multicamadas de cadeias estendidas: lado esquerdo. (b) Multicamadas de cadeias estendidas com falso pincel: lado direito. ....	161
Figura 5.4 – Composição molecular do polianfótero preparado randomicamente via polimerização por radical livre. ....	168
Figura 5.5 – (A) Volume de PVSK consumido em função do tempo de retenção na adsorção do polianfótero, e (B) curva de calibração massa do polianfótero em função do volume de PVSK gasto na titulação. ....	169
Figura 5.6 – Efeito da dosagem do polianfótero no comprimento de autorruptura do papel. Condições dos testes de adsorção: 168 mg/L, 1 mM [NaCl] e 25 °C. ....	179
Figura 5.7 - Efeito da dosagem do polianfótero nos resultados de resistência das ligações interfibras medidos pelo teste de Scott Bond. Condições dos testes de adsorção: 168 mg/L, 1 mM [NaCl] e 25 °C. ....	179
Figura 5.8 – Comparação entre a quantidade dosada de polianfótero e a quantidade adsorvida na superfície da fibra. Condições dos testes de adsorção: 168 mg/L, 1 mM [NaCl], pH 6,5 e 25 °C. ....	180
Figura 5.9 – Efeito do pH no índice de tração do papel. Condições dos testes de adsorção: dosagem de 0,3% base polpa seca, 168 mg/L, 10 mM [NaCl] e 25 °C. ....	182
Figura 5.10 – Efeito da força iônica no índice de tração. Condições dos testes de adsorção: dosagem de 0,3% base polpa seca ,168 mg/L, pH 4,3 e 25 °C. ....	183
Figura 5.11 – Efeito do pH na turbidez e no diâmetro hidrodinâmico de partículas de polianfóteros em solução. A fotografia abaixo ilustra a diferença de turbidez para a faixa de pH estudada. Condições dos testes de adsorção: 168 mg/L (turbidez) e 336 mg/L (diâmetro hidrodinâmico), 10 mM [NaCl] e 25 °C. ....	187
Figura 5.12 – Efeito do pH na densidade de carga líquida do polianfótero. Condições dos testes: 168 mg/L, 10 mM [NaCl] e 25 °C. ....	188



- Figura 5.13 – (A) Efeito do pH nas mudanças de frequência de ressonância e nas (B) mudanças de dissipação de energia para diferentes níveis de pH e força iônica constante, medidos com a balanças microgravimétrica. Condições dos testes de adsorção: 10 mM [NaCl], 168 mg/L [PANf], 130  $\mu$ l/min de vazão e 25 °C. .... 191
- Figura 5.14 – Imagens em microscopia de força atômica de camada de polianfótero, para três condições de pH, 2D à esquerda e 3D à direita. Detalhe central: perfil de cada superfície, próximo a diagonal, com range variando de -3,00 nm a 3,00 nm. Condições dos testes de adsorção: 10 mM [NaCl], 168 mg/L [PANf], 30 min de adsorção e 25 °C. .... 194
- Figura 5.15 – Efeito da força iônica na turbidez da solução de polianfótero ao longo da curva de pH. Figura em destaque: turbidez em função da concentração de sal. Condições do teste: [PANf] = 168 mg/L, pH 4,3 e temperatura ambiente de 25 °C. .... 197
- Figura 5.16 – (A) Efeito da força iônica no tamanho aparente de partícula e na (B) densidade de carga líquida do polianfótero em solução. Condições de testes: (A) [PANf] = 336 mg/L, pH 4,3 e 25 °C e (B) [PANf] = 168 mg/L, pH 4,3 e 25 °C. .... 198
- Figura 5.17 – Mudanças de frequência em função do tempo para verificar a dinâmica de adsorção do polianfótero em (A) substrato de sílica e em (B) filme de celulose para diferentes concentrações de sal. Condições de testes: [PANf] = 168 mg/L; pH 4,3 e 25 °C. .... 201
- Figura 5.18 – (A) Frequências de ressonância e (B) dissipações de energia de equilíbrio para a adsorção do polianfótero sobre celulose e sílica em diferentes concentrações de sal. Resultados apresentados para antes e depois da lavagem no respectivo nível de força iônica da solução. Condições dos testes: [PANf] = 168 mg/L, pH 4,3 e temperatura 25 °C. .... 204
- Figura 5.19 - *D-f plots* de camadas de polianfóteros adsorvidas sobre (A) substrato de sílica e sobre (B) filme de celulose em diferentes concentração de sal. Condições dos testes: [PANf] = 168 mg/L, pH 4,3 e temperatura 25°C. 209
- Figura 5.20 – Mudanças de frequência de ressonância e de dissipação de energia em três frequências harmônicas para camada de polianfótero

- adsorvida em superfície de sílica em pH4,3, 10 mM [NaCl], [PANf] = 168 mg/L e 25 °C. ....211
- Figura 5.21 – Comparação entre os valores de adsorção de polianfótero, experimentais e estimados pelo modelo de Voigt, para as três frequências harmônicas estudadas, 3<sup>a</sup>, 5<sup>a</sup> e 7<sup>a</sup>, antes e após a etapa de lavagem. Condições: superfície de sílica, pH 4,3, [NaCl] = 10 mM, [PANf] = 168 mg/L e 25 °C. ....212
- Figura 5.22 – Resultados de espessuras da camada de polianfótero, antes e depois da etapa de lavagem, estimados usando o modelo para camada rígida, equação de Sauerbrey, e o modelo viscoelástico, modelo de Voigt. Condições: superfície de sílica, pH 4,3, [NaCl] = 10 mM, [PANf] = 168 mg/L e 25 °C. ....212
- Figura 5.23 – Resultados das massas específicas de polianfótero e de espessuras das camadas para cinco níveis de força iônica, utilizando a equação de Sauerbrey e o modelo de Voigt, para superfícies de adsorção de (A) sílica e de (B) filme de celulose. Condições dos testes: pH4,3; [PANf] = 168 mg/L e 25 °C. ....214
- Figura 5.24 – Efeito da força iônica, do substrato e da concentração do polianfótero na habilidade de inchamento de camadas preadsorvidas do polianfótero. Condições de teste: pH 4,3 e 25 °C. Detalhe: ilustração de camada de polímero preadsorvida em diferentes estados de inchamento. ....219
- Figura 5.25 – Efeito da concentração de sal do meio de dispersão, sem polímero, para diferentes superfícies modelos. Condições de teste: pH 4,3 e 25 °C. ....219
- Figura B 1 - Variações de frequência e de dissipação de energia em função do tempo devido à adsorção do polianfótero. Condições: superfície de sílica, 10 mM NaCl, pH 4,3, temperatura 25°C e 168 mg/L [PANf]. Legenda: T1 corresponde ao início da dosagem do polianfótero; T2 corresponde ao final da dosagem do polianfótero; T3 corresponde ao início da lavagem com meio de dispersão sem polianfótero;  $\Delta f$  corresponde a variação de frequência e  $\Delta D$  corresponde à variação de dissipação de energia. ....254

- Figura B 2 - Variações de frequência e de dissipação de energia em função do tempo devido à adsorção do polianfótero. Condições: superfície de celulose, 0,1 mM [NaCl], pH 4,3, temperatura 25 °C e 168 mg/L [PAnf].....255
- Figura B 3 - Variações de frequência e de dissipação de energia em função do tempo devido à adsorção do polianfótero. Condições: superfície de celulose, 1 mM [NaCl], pH 4,3, temperatura 25 °C e 168 mg/L [PAnf].....255
- Figura B 4 - Variações de frequência e de dissipação de energia em função do tempo devido à adsorção do polianfótero. Condições: superfície de celulose, 10 mM [NaCl], pH 4,3, temperatura 25 °C e 168 mg/L [PAnf].....256
- Figura B 5 - Variações de frequência e de dissipação de energia em função do tempo devido à adsorção do polianfótero. Condições: superfície de celulose, 100 mM [NaCl], pH 4,3, temperatura 25 °C e 168 mg/L [PAnf].....256
- Figura B 6 - Variações de frequência e de dissipação de energia em função do tempo devido à adsorção do polianfótero. Condições: superfície de celulose, 1000 mM [NaCl], pH 4,3, temperatura 25 °C e 168 mg/L [PAnf].....257
- Figura B 7 - Variações de frequência e de dissipação de energia em função do tempo devido à adsorção do polianfótero. Condições: superfície de sílica, 0,1 mM [NaCl], pH 4,3, temperatura 25 °C e 168 mg/L [PAnf].....257
- Figura B 8 - Variações de frequência e de dissipação de energia em função do tempo devido à adsorção do polianfótero. Condições: superfície de sílica, 1 mM [NaCl], pH 4,3, temperatura 25 °C e 168 mg/L [PAnf].....258
- Figura B 9 - Variações de frequência e de dissipação de energia em função do tempo devido à adsorção do polianfótero. Condições: superfície de sílica, 10 mM [NaCl], pH 4,3, temperatura 25 °C e 168 mg/L [PAnf].....258
- Figura B 10 - Variações de frequência e de dissipação de energia em função do tempo devido à adsorção do polianfótero. Condições: superfície de sílica, 100 mM [NaCl], pH 4,3, temperatura 25 °C e 168 mg/L [PAnf].....259
- Figura B 11 - Variações de frequência e de dissipação de energia em função do tempo devido à adsorção do polianfótero. Condições: superfície de sílica, 1000 mM [NaCl], pH 4,3, temperatura 25 °C e 168 mg/L [PAnf].....259
- Figura B 12 - Resultados de  $\Delta D$  gerados pela balaça microgravimétrica devido à adsorção do polianfótero em superfícies de sílica (A) e em filme de celulose (B), para três frequências harmônicas. Condições dos testes: 1000 mM [NaCl], pH4,3; 168 mg/L [PAnf] e 25 °C. ....263

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1 – Experimentos e respectivas medições realizadas em laboratório .....	5
Tabela 2.1 – Análise de fibras de polpas branqueadas no equipamento <i>Kajaani</i> .....	18
Tabela 2.2 – Propriedades de algumas cargas utilizadas na fabricação de papel ....	21
Tabela 2.3 - Classificação de polímeros de acordo com sua ionicidade e com o seu peso molecular.....	24
Tabela 2.4 – Carga iônica de alguns componentes do sistema de suspensão de fibras em meio aquoso .....	41
Tabela 2.5 – Potenciais eletrocinéticos para fibras, finos e cargas, alguns, em diferentes condições de pH .....	42
Tabela 2.6 - Correlações qualitativas entre as características dos flocos e os fenômenos que ocorrem na fabricação de papel.....	86
Tabela 2.7 - Mecanismos de floculação, características físicas dos flocos e efeito das condições de processo .....	86
Tabela 3.1- Reagentes e seqüência de adição na etapa de formação de folha para fábricas de papel nacionais .....	94
Tabela 3.2 - Dosagens de reagentes adotados neste estudo e suas respectivas funções e observações.....	103
Tabela 3.3 – Ordem de adição de reagentes e tempos de retenção para os testes de retenção com nanopartículas.....	110
Tabela 3.4 – Resultados das análises de polpa e das frações 1, 2 e 3.....	114
Tabela 5.1 – Resultados da análise da polpa.....	166
Tabela 5.2 – Condições de adsorção do polianfótero nas fibras.....	170
Tabela 5.3 – Condições dos teste com polianfótero em solução para as propriedades turbidez, densidade de carga e diâmetro hidrodinâmico.....	171
Tabela 5.4 – Resultados de densidade e de viscosidade do meio de dispersão na presença de 168 mg/L de polianfótero para diferentes condições de força iônica .....	175
Tabela 5.5 – Resultados aproximados antes e após a etapa de lavagem para variação de frequência, dissipação de energia, diâmetro hidrodinâmico das partículas em solução e índice de tração do papel.....	192

Tabela 5.6 – Relação entre a rugosidade de superfície determinada através de AFM e o diâmetro hidrodinâmico, determinado através de DLS.....	195
Tabela 5.7 – Resultados alcançados com os testes de adsorção em superfícies de sílica e de filme de celulose para diferentes valores de força iônica .....	202
Tabela 5.8 – Condições adotadas durante a adsorção das camadas do polianfótero.....	216
Tabela B 1 - Efeito da dosagem de polianfótero no comprimento de autorruptura	247
Tabela B 2 – Efeito da dosagem de polianfótero no Scott Bond (ligações interfibras).....	247
Tabela B 3 – Efeito do pH no índice de tração do papel .....	248
Tabela B 4 – Efeito da força iônica no índice de tração do papel.....	248
Tabela B 5 – Efeito do pH e da força iônica na turbidez da solução de polianfótero	249
Tabela B 6 – Diâmetro hidrodinâmico, desvio padrão e índice de polidispersidade de partículas de polianfóteros para os ângulos de 30,2; 62,2 e 90 em valores de pH 4,3 e 5,35 e 10 mM de [NaCl] .....	250
Tabela B 7 - Diâmetro hidrodinâmico, desvio padrão e índice de polidispersidade de partículas de polianfóteros para os ângulos de 30,2; 62,2 e 90 em valores de pH 6,53 e 7,24 e 10 mM de [NaCl] .....	251
Tabela B 8 - Diâmetro hidrodinâmico, desvio padrão e índice de polidispersidade de partículas de polianfóteros para os ângulos de 30,2; 62,2 e 90 em valores de pH 8,48 e 9,31 e 10 mM de [NaCl] .....	251
Tabela B 9 - Diâmetro hidrodinâmico, desvio padrão e índice de polidispersidade de partículas de polianfóteros para os ângulos de 30,2; 62,2 e 90 em valores de força iônica de 0,1 e 1 mM de [NaCl] e pH fixo de 4,3.....	252
Tabela B 10 - Diâmetro hidrodinâmico, desvio padrão e índice de polidispersidade de partículas de polianfóteros para os ângulos de 30,2; 62,2 e 90 em valores de força iônica de 100 e 1000 mM de [NaCl] e pH fixo de 4,3.....	253
Tabela B 11 – Resultados de variação de frequência devido à adsorção do PANf sobre substrato de sílica, antes e após a lavagem, em função da concentração de sal.....	260
Tabela B 12 - Resultados de variação de dissipação de energia devido à adsorção do PANf sobre substrato de sílica, antes e após a lavagem, em função da concentração de sal.....	261

Tabela B 13 - Resultados de variação de frequência devido à adsorção do PANf sobre filme de celulose, antes e após a lavagem, em função da concentração de sal.....	261
Tabela B 14 - Resultados de variação de dissipação de energia devido à adsorção do PANf sobre filme de celulose, antes e após a lavagem, em função da concentração de sal.....	262

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO GERAL .....	1
2	REVISÃO DE LITERATURA .....	8
2.1	O papel .....	8
2.2	Constituintes da suspensão de fibras para fabricação de papel .....	14
2.2.1	Água .....	14
2.2.2	Fibras e finos .....	15
2.2.3	Cargas .....	20
2.2.4	Agentes de retenção e drenagem.....	22
2.2.5	Agentes de colagem .....	29
2.2.6	Agentes de resistência a seco .....	33
2.2.7	Contaminantes.....	37
2.3	Suspensão de fibras .....	39
2.3.1	Constituição e densidade de carga.....	39
2.3.2	Estabilidade .....	42
2.4	Dispersão coloidal.....	43
2.4.1	Classificação dos sistemas coloidais.....	44
2.4.2	Formação da Dupla Camada Elétrica (DCE).....	45
2.4.2.1	Camada rígida.....	47
2.4.2.2	Camada difusa .....	48
2.4.3	Teoria DLVO.....	49
2.5	Interações interfaciais .....	53
2.5.1	Forças eletrostáticas.....	53
2.5.2	Forças de van der Waals.....	54
2.5.2.1	Eletronegatividade .....	54
2.5.2.2	Interação dipolo-dipolo.....	55
2.5.2.3	Interação dipolo-dipolo induzido.....	57
2.5.2.4	Forças de London ou de dispersão.....	57
2.6	Retenção e drenagem.....	59
2.6.1	Mecanismos de agregação de partículas .....	63
2.6.1.1	Floculação de fibras .....	63
2.6.1.2	Sistemas de retenção de micropartículas .....	64

2.6.1.2.1	Compressão da Dupla Camada Elétrica.....	65
2.6.1.2.2	Neutralização de carga .....	67
2.6.1.2.3	Atração eletrostática ou heterofloculação .....	68
2.6.1.2.4	Modelos que utilizam polieletrólitos catiônicos.....	69
2.6.1.2.4.1	Modelo tipo <i>patch</i> ou tipo mosaico .....	69
2.6.1.2.4.2	Modelo de floculação tipo pontes .....	71
2.6.1.2.4.3	Modelos de floculação complexos.....	74
2.6.1.2.4.4	Floculação com dois polímeros de cargas opostas.....	75
2.6.1.2.4.5	Floculação com nano ou micropartículas .....	76
2.6.1.2.4.6	Modelo de floculação por rede com polímero não iônico ....	81
2.6.1.2.4.7	Polieletrólitos enxertados .....	84
2.6.2	Características dos flocos formados e seu efeito nos processos de retenção e drenagem e na qualidade de formação da folha .....	85
2.6.3	Forças de interações entre substratos.....	87
3	EFEITO DA DOSAGEM DE COAGULANTE E DA FORÇA DE CISALHAMENTO NO PROCESSO DE DRENAGEM E DE RETENÇÃO DE PARTÍCULAS.....	91
3.1	INTRODUÇÃO .....	91
3.2	REVISÃO .....	93
3.2.1	Programas de retenção de partículas.....	93
3.2.2	Efeito da dosagem de coagulante na retenção de partículas .....	95
3.2.3	Efeito da força de cisalhamento na retenção de partículas .....	98
3.3	MATERIAIS E MÉTODOS .....	100
3.3.1	Materiais .....	100
3.3.2	Métodos.....	104
3.3.2.1	Caracterização da suspensão de fibras .....	104
3.3.2.2	Preparo da suspensão de fibras .....	104
3.3.2.3	Comprimento médio de fibras e teor de finos na fração 1.....	105
3.3.2.4	Determinação do potencial Zeta na fração 1.....	105
3.3.2.5	Determinação do teor de finos orgânicos na fração 2.....	105
3.3.2.6	Determinação do pH na fração 3 .....	107
3.3.2.7	Determinação da condutividade na fração 3.....	108
3.3.2.8	Determinação da demanda catiônica para substâncias orgânicas dissolvidas e coloidais na fração 3 .....	108
3.3.2.9	Determinação da turbidez .....	109



3.3.2.10	Preparo das suspensões.....	109
3.3.2.11	Testes de retenção e drenagem.....	110
3.4	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	112
3.4.1	Caracterização da suspensão de fibra .....	112
3.4.2	Efeito da dosagem do coagulante na retenção de partículas e na drenagem.....	115
3.4.3	Efeito de forças de cisalhamento na demanda catiônica e na turbidez da água branca .....	119
3.5	CONCLUSÕES.....	120
4	PRINCIPAIS MATERIAIS, PROCEDIMENTOS E TÉCNICAS UTILIZADAS NO ESTUDO DE POLIANFÓTERO .....	122
4.1	Introdução .....	122
4.2	Materiais e procedimentos .....	122
4.2.1	Superfícies modelos .....	122
4.2.2	Filmes finos de celulose.....	123
4.2.2.1	Limpeza dos cristais de quartzo revestidos com ouro.....	123
4.2.2.2	Preparação da solução de celulose .....	125
4.2.3	Substrato de sílica .....	127
4.2.4	Wafer de silício .....	128
4.3	Técnicas Instrumentais .....	129
4.3.1	Balança Microgravimétrica com Cristal de Quartzo e Dissipação de Energia (QCM-D) .....	129
4.3.2	Microscopia de Força Atômica (AFM).....	133
4.3.3	Espalhamento Dinâmico de Luz .....	136
4.3.4	Medidor de densidade de carga em partículas.....	138
5	POLIANFÓTEROS COMO AGENTE DE RESISTÊNCIA A SECO DO PAPEL.....	140
5.1	INTRODUÇÃO.....	140
5.2	HIPÓTESE.....	142
5.3	REVISÃO .....	143
5.3.1	Superfície da fibra.....	143
5.3.2	Resistência do papel .....	144
5.3.3	Alternativas para aumentar a resistência a seco do papel .....	144
5.3.4	Polianfóteros.....	150

5.3.4.1	Polianfóteros em solução .....	153
5.3.4.2	Aspectos teóricos sobre a adsorção de polianfóteros .....	156
5.3.4.2.1	Adsorção de cadeia simétrica simples de polianfóteros sobre superfícies carregadas .....	156
5.3.4.2.2	Adsorção de polianfótero em multicamadas em superfície carregada .....	160
5.3.4.3	Estudos práticos sobre a adsorção de polianfóteros .....	161
5.3.4.4	Propriedades viscoelásticas de camadas de polianfóteros adsorvidas em superfícies carregadas .....	163
5.4	MATERIAIS E MÉTODOS .....	165
5.4.1	Materiais .....	165
5.4.1.1	Fibras celulósicas .....	166
5.4.1.2	Superfícies modelos .....	167
5.4.1.3	Polianfótero .....	167
5.4.2	Métodos .....	168
5.4.2.1	Adsorção do polianfótero em superfície de fibra, preparação de folhas manuais e teste de resistência mecânica .....	168
5.4.2.2	Polianfótero em solução .....	170
5.4.2.2.1	Turbidez .....	171
5.4.2.2.2	Densidade de carga .....	172
5.4.2.2.3	Diâmetro hidrodinâmico das partículas .....	172
5.4.2.3	Adsorção em superfícies modelos .....	174
5.4.2.3.1	Balança microgravimétrica com dissipação de energia .....	174
5.4.2.3.2	Microscopia de força atômica .....	177
5.5	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	178
5.5.1	Efeito do polianfótero na resistência do papel .....	178
5.5.1.1	Efeito da dosagem do polianfótero .....	178
5.5.1.2	Efeito do pH .....	180
5.5.1.3	Efeito da força iônica .....	182
5.5.2	Estudo do polianfótero em nível molecular .....	184
5.5.2.1	Efeito do pH .....	184
5.5.2.1.1	Polianfótero em solução .....	184
5.5.2.1.2	Adsorção em superfícies modelos .....	189
5.5.2.1.2.1	Substratos de sílica .....	189

5.5.2.1.2.2	Wafer de silício.....	193
5.5.2.2	Efeito da força iônica.....	196
5.5.2.2.1	Polianfótero em solução.....	196
5.5.2.2.2	Dinâmica de adsorção do polianfótero em superfícies de sílica e de filme de celulose .....	199
5.5.2.2.3	Avaliação do processo de adsorção de polianfótero em superfícies carregadas através do gráfico <i>D-f</i> .....	206
5.5.2.2.4	Espessura e massa específica das camadas adsorvidas de acordo com a equação de Sauerbrey e com o modelo de Voigt.....	210
5.5.2.2.5	Habilidade de inchamento de camadas de polianfóteros preadsorvidas em superfícies de carga oposta.....	215
5.6	CONCLUSÕES .....	220
6	CONCLUSÕES GERAIS E RECOMENDAÇÕES .....	224
6.1	Conclusões gerais.....	225
6.2	Recomendações para trabalhos futuros .....	229
7	REFERÊNCIAS.....	232
	APÊNDICES.....	244

**LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

ACF	Autocorrelation Fuction
AFM	Atomic Force Microscopy
AKD	Alkyl Ketene Dimer
A-PAM	Anionic- Polyacrylamide
ASA	Alkyl Succinic Anhydrid
ATC	Anionic Trash Catchers
BJ	Britt Jar
CD	Paper Machine Cross Direction
CMC	Celulose microcristalina
CMC-Na	Carboximetilcelulose de sódio
C-PAM	Cationic-Polyacrylamide
DC	Dissolved and Colloidal Substances
DC	Demanda Catiônica
DCE	Dupla Camada Elétrica
DDJ	Dynamic Drainage Jar
DLS	Dynamic Light Scattering
DLVO	Derjaguin-Landau e Verwey-Overbeek
DMAPAA	Dimethylaminopropyl acrylamide
DMSO	Dimetilsulfóxido
DQO	Demanda Química de Oxigênio
ECF	Elemental Chlorine Free
FBRM	Focused Beam Reflectance Measurement
HPLC	High Performance/Pressure Liquid Chromatography
ISO	International Organization for Standardization
KPVS	Potassium Polyvinyl Sulfate
MD	Paper Machine Direction
Mesh	Número de vazios por polegada linear
NMMO	N-methylmorpholine Oxide
N-PAM	Neutral-Polyacrylamide
NTU	Nephelometric Turbidity Units
PAA	Polyacrilic Acid
PAC	Polyaluminium Chloride
PAE	Polyamide Polyamine Epichlorohydrin
PAH	Polyallylamine Hydrochloride

PAM	Polyacrylamide
PAnf	Polianfótero
PCC	Precipitated Calcium Carbonate
PCD	Particle Charge Detector
PCMA	poly[[2-(propionyloxy)ethyl] trimethylammonium chloride]
Poli-DADMAC	Polydiallyldimethylammonium Chloride
PEI	Polyethylene Imine
PEO	Polyethylene Oxide
PIE	Ponto isoelétrico
PMAA- <i>b</i> -PDMAEMA	Poly(methacrylicacid)-block-Poly(dimethylamino)ethyl methacrylate
PSS	Polystyrene Sulfonate
PVA	Polyvinylamine
PVAm	Polivinilamina
QCM	Quartz Crystal Microbalance
QCM-D	Quartz Crystal Microbalance with Energy Dissipation
RMS	Root Mean Square
rpm	Rotações por minuto
SFA	Surface Forces Apparatus
SFM	Scanning Force Microscopy
SZP	System Zeta Potential
TAPPI	Technical Association of Pulp and Paper Industries
TCF	Totally Chlorine Free
UV	Ultravioleta
UVO	Ultravioleta – Ozônio
$V_A$	Forças de atração
VCP	Votoratim Celulose e Papel
$V_{máx.}$	Valor máximo de energia
$V_R$	Forças de repulsão
WEC	Wet End Chemistry
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy
ZD	Z-direction

## LISTA DE SÍMBOLOS E LETRAS GREGAS

### SÍMBOLOS

$A$	Área piezoelétrica ativa (Capítulo 4)
$A$	Valor médio da área da sessão transversal da fibra (Capítulo 5)
“a” e “b”	Constantes de van der Waals
$b$	Resistência ao cisalhamento por unidade de área ligada o que corresponde a força das ligações (Capítulo 5)
$C$	Constante sensitiva para cálculo da massa com a técnica da balança microgravimétrica (Capítulo 4)
$C$	Concentração normal do polímero (Capítulo 4)
$C_i$	Constantes moleculares (Capítulo 2)
$CST$	Consistência média da suspensão de fibra
$D$	Dissipação de energia (Equação 4.4)
$D$	Coeficiente de difusão (Equação 4.7)
$d$	Diâmetro esférico hidrodinâmico equivalente
$\Delta D$	Variação da dissipação de energia da oscilação do cristal
$DI$	Demanda iônica
$E_p$	Energia potencial resultante entre moléculas
$F$	Teor de finos
$f_0$	Frequência fundamental
$\Delta f$	Variação da frequência
$g$	Aceleração da gravidade
$G(\tau_a)$	Função de autocorrelação
$I_i$	Potenciais de ionização dos átomos ou moléculas
$I(\tau_a)$	Intensidade de flutuações detectada no tempo $\tau$
$I(\tau + \tau_a)$	Intensidade de flutuações detectada no tempo $\tau + \tau_a$
$K_B$	Constante de Boltzmann, $1,38 \cdot 10^{-16}$ erg.°K <sup>-1</sup>
$L$	Comprimento da fibra
$\Delta m$	Quantidade de massa adsorvida na superfície modelo
$n$	Número de frequências harmônicas ímpares múltiplas da frequência

	fundamental (Capítulo 4)
$n$	Número de moles (Capítulo 2)
$P$	Pressão (Capítulo 2)
$P$	Peso da amostra líquida (Capítulo 4)
$P$	Perímetro da seção transversal da fibra (Capítulo 5)
$PR$	Peso seco do resíduo do jarro
$PS$	Peso seco da alíquota
$PU$	Peso úmido da alíquota
$q_i$	Carga dos átomos ou molécula
$r$	Distância que separa os átomos ou moléculas ou distância que separa os centros dos dipolos
$R$	Constantes dos gases
$RBA$	Área relativa ligada da folha dando indicação do número total de ligações na folha
$R_z$	Comprimento espiralado da cadeia polarizada do polímero
$S_a$	Habilidade de inchamento ou mudança de conformação da camada adsorvida de polianfótero
$T$	Temperatura absoluta (Capítulo 2 e 5)
$T$	Resistência à tração do papel (Capítulo 5)
$t_l$	Espessura da camada adsorvida na superfície modelo
$V$	Volume (Capítulo 2)
$V$	Volume do polímero gasto (Capítulo 4)
$W_a$	Trabalho de adesão entre o sólido e o líquido
$x_1, x_2$ e $x_2$	Fração molar dos componentes do polianfótero
$Z$	Resistência à tração em zero-span

## LETRAS GREGAS

$\alpha_i$	Polarizabilidade da molécula "i"
$\gamma_{LV}$	Tensão superficial do líquido com o vapor
$\gamma_S$	Energia de superfície do sólido
$\gamma_{SL}$	Energia de interface sólido-líquido
$\delta$	Profundidade de penetração da camada viscosa

$\varepsilon$	Constante dielétrica do meio
$\zeta$	Potencial eletrocinético, potencial zeta ou potencial de cisalhamento
$\eta$	Viscosidade do diluente na determinação do diâmetro hidrodinâmico da partícula
$\eta_f$	Viscosidade do meio líquido na interface com o cristal
$\eta_l$	Viscosidade da camada adsorvida na superfície modelo
$\theta_i$	Ângulo de contato ou ângulo de orientação entre os dipolos
$1/\kappa$	Espessura da dupla camada elétrica ou comprimento de Debye
$\lambda$	Comprimento de Gouy-Chapman
$\lambda_1$ e $\lambda_2$	Comprimento das camadas adsorvidas em superfície carregada
$\mu_i$	Momento de dipolo da molécula "i"
$\mu_q$	Módulo de cisalhamento do quartzo, $2,947 \times 10^{-11}$ dynas/cm <sup>2</sup>
$\mu_l$	Módulo de cisalhamento da camada adsorvida na superfície modelo
$\rho_q$	Densidade do quartzo, 2,648g/cm <sup>3</sup>
$\rho_f$	Densidade do meio líquido na interface com o cristal
$\rho_l$	Densidade da camada adsorvida na superfície modelo
$\rho$	Densidade do material fibroso (Capítulo 5)
$\rho_{PAmf}$	Densidade da camada de polianfótero
$\rho_1, \rho_2$ e $\rho_3$	Densidade dos componentes do polianfótero
$\sigma_1, \sigma_2$ e $\sigma_3$	Superfícies carregadas
$\tau$	Constante do tempo de amortecimento da amplitude de oscilação
$\tau_a$	Tempo de decaimento
$\Phi^{EI}$	Energia potencial da interação
$\Phi^P$	Energia potencial de interação entre dois dipolos
$\Phi^I$	Energia potencial de interação entre dipolo e dipolo induzido
$\chi$	Taxa do módulo de armazenamento
$\Psi_0$	Potencial de superfície
$\omega$	Potencial de Stern



## 1 INTRODUÇÃO GERAL

A química da parte úmida da fabricação de papéis consiste em um sistema complexo que envolve diversas interações entre superfícies em um meio de dispersão. Mesmo considerando o desenvolvimento tecnológico ocorrido nas diversas etapas de fabricação do papel, ainda existem muitos fenômenos de interações interfaciais que necessitam ser mais bem entendidos. Esses fenômenos podem explicar os processos de agregação das partículas, os quais influenciam tanto a retenção das mesmas e a drenagem do meio de dispersão na parte úmida da máquina, quanto as propriedades voltadas à qualidade do produto acabado.

Apesar dos modernos recursos de automação para controle do processo produtivo em máquinas modernas e dos recursos para monitoramento da qualidade do produto final, ainda é possível se produzir grande quantidade de papel fora de especificação com causas desconhecidas. Este fato se deve, não somente ao grande número de variáveis existentes na etapa de formação da folha, mas também à variabilidade das características da polpa que alimenta a fabricação do papel e a não uniformidade das condições operacionais.

Atualmente, existem estudos sobre as interações interfaciais dos substratos da suspensão de fibras com resultados elucidativos em relação à retenção e drenagem, à formação de folha e as suas propriedades de resistência. Entretanto, a presença de grande número de variáveis não permite, às vezes, a aplicação desse conhecimento teórico para imediato diagnóstico da causa, o que leva ao profissional a fazer uso de métodos empíricos nas soluções dos problemas.

A maioria das fábricas de papel controla a formação da folha pelo monitoramento de parâmetros do produto acabado. Esse aspecto é bastante relevante porque os fenômenos que influenciam a qualidade do papel ocorrem, principalmente, no início do processo e, quando o problema é detectado, grande quantidade de papel já foi produzida.

O papel é formado a partir de uma mistura complexa de substratos dispersos em meio aquoso com características bastante heterogêneas considerando fatores como tamanho e forma das partículas sólidas; química de superfície e número e

distribuição de sítios de adsorção, bem como a acessibilidade aos mesmos. Alguns dos principais componentes da suspensão são: as fibras, os fragmentos de fibras, os finos orgânicos e as cargas minerais. Todo esse material, seja em forma individual ou em forma de agregados, apresentam, em maior ou menor proporção, influência no processo de retenção e drenagem e na qualidade da folha.

Com o objetivo de melhorar as variáveis operacionais e a qualidade final do produto, vários reagentes químicos são, também, adicionados ao sistema e apresentam funções importantes no processo como um todo. Dentre outros, podem ser citados: agentes de retenção (p. ex. os polieletrólitos), agentes de drenagem (p. ex. sílica coloidal), os aditivos para controle da demanda iônica (p. ex. os polímeros de baixo peso molecular e elevada densidade de carga), os agentes de colagem responsáveis pelo aumento da resistência à penetração de líquidos no papel e os agentes de resistência a seco como o amido catiônico. Considerando ainda aditivos químicos, atualmente, estudos em nível de laboratório com polímeros anfóteros e com novas tecnologias para aplicação de polieletrólitos como a formação de complexos e a deposição de polieletrólitos em multicamadas, também têm mostrado resultados satisfatórios para a melhoria das propriedades de resistência do papel. Além dos reagentes citados, outros constituintes podem ser encontrados na suspensão de fibras como eletrólitos de baixo peso molecular que originam a força iônica e as substâncias orgânicas, dissolvidas e coloidais, muitas das quais formam o lixo aniônico. A composição e a proporção destas substâncias na suspensão de fibras influenciam sobremaneira nos fenômenos de interação interfaciais que ocorrem durante a formação da folha e, portanto, na retenção de partículas inorgânicas e orgânicas e na qualidade da folha.

Outro aspecto relevante é que, no processo de fabricação de papel, estão presentes forças decorrentes da hidrodinâmica e do cisalhamento da suspensão. Estas forças exercem efeito mecânico tanto no processo de floculação, promovendo o contato entre substratos e aditivos, quanto no processo de defloculação e refloculação dos constituintes da suspensão. Portanto, essas forças, sempre presentes nos deslocamentos da suspensão através de tubulações e bombeamentos, existentes em maior intensidade em máquinas de maior velocidade, influenciam em dada proporção na qualidade de formação do papel e no andamento da máquina.

Em razão do desenvolvimento de técnicas avançadas capazes de caracterizar química e fisicamente as superfícies dos materiais em escala nanométrica e de medir pequenas quantidades de camadas de polieletrólitos depositadas em superfícies carregadas e suas propriedades viscoelásticas, bem como de medir fenômenos eletrocinéticos de suspensões aquosas, é esperado que o entendimento dos processos de interação entre componentes, retenção e drenagem, e dos processos de ligações interfibras e forças dessas ligações na fabricação do papel, seja mais efetivo. Podem-se citar algumas dessas técnicas, as quais foram utilizadas no presente estudo, a balança microgravimétrica com cristal de quartzo e dissipação de energia (QCM-D); a técnica de espalhamento dinâmico de luz (DLS); a de microscopia de força atômica (AFM); a de determinação de densidade de carga de polieletrólitos, dentre outras.

De maneira geral, **o objetivo deste trabalho é a utilização de aditivos químicos para estudo da retenção de cargas e drenagem da água branca em processo de fabricação de papel bem como para o estudo da resistência a seco do papel.**

Dessa forma, buscando entender os fenômenos interfaciais que ocorrem na etapa de formação da folha de papel, este trabalho descreve no Capítulo 2 os conceitos de química coloidal e de superfície, aplicadas à etapa química de formação da folha. Neste capítulo foram considerados da literatura pontos importantes relacionados à formação do papel incluindo os principais componentes da suspensão de fibras com suas características físicas, químicas e físico-químicas, os quais constituem a fase dispersa; bem como é discorrido sobre o meio de dispersão; sobre a teoria de ionização dos substratos em meio aquoso; sobre a formação da dupla camada elétrica em substâncias coloidais; sobre a teoria DLVO aplicada ao sistema de fabricação de papel; e sobre as forças de interações entre substratos. Os mecanismos de agregação de partículas da suspensão de fibras existentes na literatura também foram considerados neste capítulo.

Para se observar alguns desses fenômenos de interação, foi desenvolvido um trabalho de laboratório semelhante aos testes utilizados em fábricas de papel, utilizando o mecanismo de floculação complexo, o sistema *Dual*. Este mecanismo se baseia na associação de polímero iônico e micropartículas. Nesse estudo foi

verificado o efeito da dosagem de coagulante e da presença de forças de cisalhamento no processo de retenção e drenagem de cargas inorgânicas discutidos no Capítulo 3.

No Capítulo 4, descreve-se um protocolo de limpeza de sensores de filmes de celulose desenvolvido neste trabalho, combinando os tratamentos enzimático e químico, o qual foi bastante útil nas pesquisas de adsorção de polianfóteros em filmes de celulose. Além, disso, a título de texto auto contido, descreve-se os conceitos e procedimentos de técnicas instrumentais avançadas as quais foram utilizadas no desenvolvimento deste trabalho.

No capítulo seguinte, Capítulo 5, foi estudada a aplicação de polianfótero como agente de resistência a seco. A avaliação da adsorção do polianfótero foi realizada tanto no material fibroso quanto em superfícies modelos, substratos de sílica e ultrafilmes de celulose. Com a utilização de técnicas em escala nanométrica, como QCM, AFM e DLS, puderam ser observadas e relacionadas as diferentes características do polímero na interface sólido-líquido e as propriedades viscoelásticas das camadas adsorvidas, para diferentes condições de pH e de força iônica.

Finalmente, no Capítulo 6 são apresentadas as conclusões gerais e propostos futuros trabalhos relacionados ao assunto.

A Tabela 1.1 mostra o resumo dos principais experimentos e as respectivas medições realizadas em laboratórios no desenvolvimento deste trabalho.

Houve extenso compartilhamento de infraestruturas dos laboratórios da VCP Piracicaba, da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, da Universidade do Estado da Carolina do Norte e do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo e intercâmbio com seus respectivos especialistas.

Tabela 1.1 – Experimentos e respectivas medições realizadas em laboratório

Capítulo	Experimentos e medições realizados
Capítulo 3	<p>Título: EFEITO DA DOSAGEM DE COAGULANTE E DA FORÇA DE CISALHAMENTO NO PROCESSO DE DRENAGEM E DE RETENÇÃO DE PARTÍCULAS</p> <p>(1) Caracterização da suspensão de fibras</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Caracterização da suspensão de fibras segundo norma da Tappi com o equipamento Fiber Quality Analyzer, pH, condutividade</li> <li>- Determinação do teor de finos na polpa através da norma Tappi T 261-cm-00</li> <li>- Determinação do potencial zeta do material fibroso através do Mutek SZP-06</li> <li>- Determinação da demanda iônica de filtrados através do Mutek PCD-03 Particle Charge Detector associado ao Mutek PCD-T3 Titrator</li> </ul> <p>(2) Programa de retenção e drenagem e testes de cisalhamento</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Testes de retenção e drenagem através do aparelho de Britt Jar</li> <li>- Determinação da turbidez do filtrado</li> </ul>
Capítulo 5	<p>Título: POLIANFÓTEROS COMO AGENTE DE RESISTÊNCIA A SECO DO PAPEL</p> <p>(1) Estudo do polianfótero em solução</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Determinação da turbidez, da densidade de carga do polímero e do tamanho aparente de partícula através das técnicas de turbidímetro DRT-15CE, Mutek PCD-03 Particle Charge Detector e BECKMAN COULTER N4 PLUS, respectivamente</li> </ul> <p>(2) Estudo de adsorção de polianfótero em fibras</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Preparação de folhas manuais de acordo com a norma TAPPI T205 sp-95 e realização de testes físicos em papéis de acordo com as normas TAPPI T404 cm-92 para índice de tração e TAPPI T833 pm-94 para a resistência de ligação interfibras (Scott Bond)</li> </ul> <p>(3) Estudo de adsorção de polianfóteros em superfícies modelos de sílica e de filme de celulose</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Balança microgravimétrica de cristal de quartzo com dissipação de energia</li> <li>- Microscopia de força atômica</li> </ul>

Os polímeros na formulação do papel desempenham importantes funções como a melhoria dos parâmetros operacionais da máquina, retenção e drenagem de finos e de carga mineral, e como a melhoria da qualidade do papel como produto acabado. Neste trabalho foram utilizados polímeros para simular testes de retenção e drenagem bem como um polímero para aumentar a resistência a seco do papel, ambos em experimentos de laboratório.

Os trabalhos publicados pelo autor, relacionados com a presente tese, estão listados abaixo:

- SILVA, D. J.; YAMAGUCHI, T.; PARK, S.W.; HUBBE, M.; ROJAS, O. Swelling and water-holding ability of adsorbed polyampholytes. In: ACS NATIONAL MEETING AND EXPOSITION, 235., 2008, New Orleans, LA. **Abstracts**. New Orleans, 2008. Res. CELL49 [1169067]. (Poster presentation).
- SILVA, D. J.; SONG, J.; YAMAGUCHI, T.; HUBBE, M. A.; PARK, S. W.; ROJAS, O. J. Swelling and water-holding ability of adsorbed polyampholytes. In: ACS COLLOID AND SURFACE SCIENCE SYMPOSIUM, 82., 2008, Raleigh, NC. **Abstracts**. Raleigh, 2008. Res. 258. (Poster presentation).
- SILVA, D. J.; ROJAS, O. J.; HUBBE, M. A.; PARK, S. W. (2008). Dynamics of polyampholyte adsorption on cellulose nanofilms. In: ANNUAL MEETING OF THE BRAZILIAN MATERIALS RESEARCH SOCIETY (SBPMat), 7., 2008, Guarujá, SP, Brazil. **Abstracts**. Guarujá, 2008. (Poster presentation).
- SILVA, D. J.; YAMAGUCHI, T.; SONG, J.; HUBBE, M. A.; PARK, S. W.; ROJAS, O. J. Adsorbed polyampholyte swelling ability and its effect on paper strength. In: PULP AND PAPER INTERNATIONAL CONGRESS & EXHIBITION, 41., 2008, Sao Paulo. São Paulo, 2008. CD-ROM. (Poster presentation).
- SILVA, D. J.; HUBBE, M. A.; PARK, S. W.; ROJAS, O. J. Adsorption and viscoelastic properties of polyampholytes monitored by QCM-D. In: CONGRESO IBEROAMERICANO DE INVESTIGACION EN CELULOSA Y PAPEL, 5., 2008, Guadalajara, Jalisco. Guadalajara, 2008. CD-ROM. (Oral presentation).
- YAMAGUCHI, T., SILVA, D. J., HUBBE, M. A., ROJAS, O. J. The effect of cationic additives on the adsorption of polyampholyte on cellulose. In: ACS COLLOID AND SURFACE SCIENCE SYMPOSIUM, 82., 2008, Raleigh, NC. **Abstracts**. Raleigh, 2008. Res. 252. (Poster presentation).
- SILVA, D. J.; ROJAS, O. J.; HUBBE, M. A.; PARK, S. W. Stimuli-responsive polyampholyte and its adsorption behavior on model surfaces. In: ACS National Meeting & Exposition, 237., 2009, Salt Lake City, UT. Res. 101. (Poster presentation).
- SILVA, D. J.; ROJAS, O. J.; PARK, S. W.; HUBBE, M. A. Evaluation of adsorbed polyampholyte layers by using quartz crystal microbalance. In: International Symposium on Process Systems Engineering, PSE2009, 10., 2009, Salvador, BA. **Anais...** Salvador, BA, 2009. p.1929-1934. (Poster presentation).
- SILVA, D. J.; ROJAS, O. J.; HUBBE, M. A.; PARK, S. W. Adsorption behavior of dry-strength polyampholytes as a function of solution pH. In: PULP AND

PAPER INTERNATIONAL CONGRESS & EXPOSITION 42. São Paulo, SP, Brazil. **Anais...**São Paulo, SP, Brazil, 2009. Não paginado. (Oral presentation).

SILVA, D. J.; ROJAS, O. J.; HUBBE, M. A.; PARK, S. W. Enzymatic treatment as a pre-step for remove cellulose films in sensors. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS 10. **Anais...** Foz do Iguaçu, PR, Brasil, 2009. Não paginado. (Apresentação em poster).

SILVA, D.J.; ROJAS, O.J.; HUBBE, M.A.; PARK, S.W.; YAMAGUCHI, T.; SONG, J. Polianfóteros: seu uso na fabricação de papel e seu comportamento em solução e em adsorção / *Polyampholytes: their use in papermaking and their solution and adsorption behaviors*, **O Papel**, v. 70, n° 9, p. 40-50, 2009.

SILVA, D.J.; ROJAS, O.J.; HUBBE, M.A.; PARK, S.W. Enzymatic treatment as a pre-step to remove cellulose films in sensors. Submetido ao Journal of Cellulose.

SONG, J.; YAMAGUSHI, T.; SILVA, D. J.; HUBBE, M. A.; ROJAS, O. J. Effect of charge asymmetry on adsorption and phase separation of polyampholytes on silica and cellulose surfaces. **Journal Physical Chemistry B**, v. 114, n° 2, p. 719-727, 2010.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

Como o desenvolvimento dos trabalhos experimentais desta tese se insere na parte úmida da fabricação de papel, o conhecimento de tópicos que envolvem essa etapa se torna relevante. Portanto, na revisão geral de literatura, foram considerados os principais tópicos sobre “papel” e sua complexidade para produzi-lo.

### 2.1 O papel

De forma geral, o papel se apresenta como uma rede de fibras entrelaçadas, distribuídas estocasticamente nas três dimensões: direção da máquina (*MD - Machine Direction*), direção transversal a da máquina (*CD - Cross Direction*) e direção ao longo da espessura do papel (*ZD - Z-direction*) (Figuras 2.1 A e B). Como a relação entre o comprimento da fibra e sua largura é muito elevada, da ordem de 30 a 40 vezes, as fibras se apresentam como “tubos” finos e o papel se aproxima de uma estrutura planar com duas dimensões, MD e CD (Figura 2.1 A). As características anatômicas, químicas e físicas dessas fibras conferem ao papel propriedades físico-mecânicas e ópticas particulares.

Além de fibras, o papel é constituído de fragmentos de fibras, de finos, de carga mineral e de aditivos químicos. No processo de formação de folha, o papel é o resultado de todos esses constituintes, distribuídos de forma aleatória na estrutura tridimensional da folha, tendo como veículo a água.



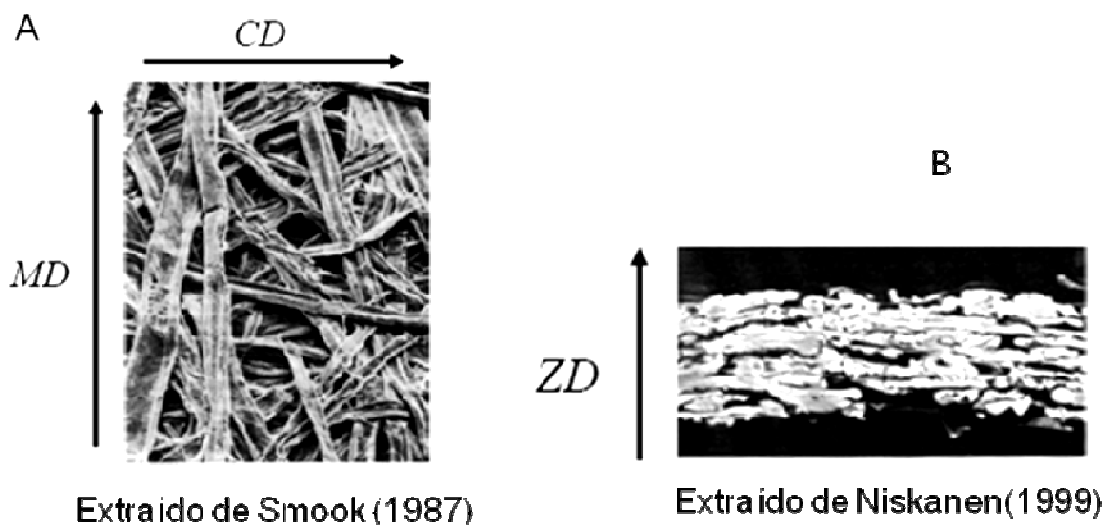


Figura 2.1 - (A)<sup>1</sup> Fotomicrografia de uma folha de papel mostrando as direções do comprimento da máquina (MD) e da largura da máquina (CD) e (B)<sup>2</sup> fotomicrografia de uma folha de papel na direção perpendicular (ZD) às direções MD e CD.

O papel, na sua forma mais simples, é um produto que apresenta funções importantes para a humanidade, especialmente, para o registro do desenvolvimento e do conhecimento dos diversos povos do mundo. O papel pode ser classificado em vários tipos a depender de seu uso. Impressão e escrita, para fins sanitários, embalagens, cartão e papéis especiais.

A uniformidade é um dos parâmetros responsáveis pela qualidade do papel e está diretamente relacionada ao tamanho e à distribuição dos flocos macroscópicos e microscópicos na folha de papel formada, influenciando tanto as propriedades físico-mecânicas, quanto as propriedades ópticas e de superfície do papel. A uniformidade da folha consiste em um requisito de qualidade bastante exigido por parte dos usuários, normalmente, gráficas (MARTINS et al., 1995), ou quando o papel irá passar por etapas intermediárias antes do seu uso final, como as etapas de revestimento e de calandragem, ou ambas.

<sup>1</sup> Adaptada de SMOOK, G. A. **Handbook for pulp & paper technologists**. Atlanta: Tappi Press, 1987. 419p. Página 182.

<sup>2</sup> Adaptada de NISKANEN, K., KAJANTO, I.; PAKARINEN, P. Paper Structure. In: NISKANEN, K. **Paper Physics**. Helsinki, Finland: FAPET Oy, 1999. Book 16 of Papermaking Science and Technology Series Books, cap. 1. Página 21.

As características físicas dos flocos e sua distribuição na folha são influenciadas tanto por aspectos químicos e mecânicos característicos de cada sistema, quanto por aspectos morfológicos da fibra e pelo seu histórico adquirido em etapas de processos anteriores (polpação, branqueamento e refino).

Definição mais precisa para formação consiste na variabilidade em massa do papel (NISKANEN, 1999). Essa variabilidade depende da aleatoriedade das fibras distribuídas individualmente, das interações entre elas, da floculação e das forças hidrodinâmicas inerentes à tecnologia de cada fábrica.

A título de ilustração, nas Figuras 2.2A e B podem ser observados diferentes formações de folha. As manchas mais escuras da Figura 2.2A correspondem às regiões de transparência da folha com flocos de dimensões maiores. Flocos de dimensões menores com maior uniformidade da folha podem ser observados na Figura 2.2B.

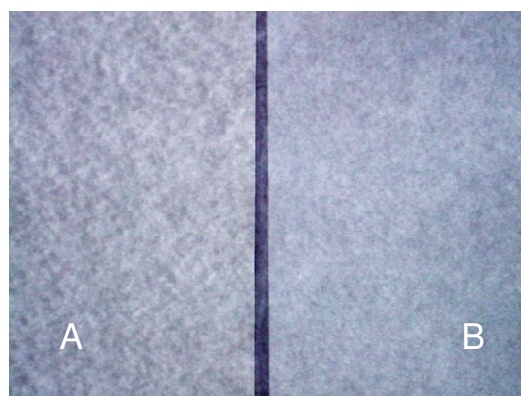


Figura 2.2 – Fotografia digital mostrando duas folhas de papel com tamanho de flocos diferentes: A- Folha formada com flocos maiores e B- Folha formada com flocos menores<sup>3</sup>.

Na formação da folha, na parte úmida da máquina, interações entre fibras, finos, partículas coloidais, minerais e polímeros, são importantes e influenciam tanto no

---

<sup>3</sup> SILVA, D.J. **Floculação em sistema de fabricação de papel**. Instituto de Química, USP. Monografia apresentada como parte das exigências da disciplina de Físico-química de interfaces, 2º semestre de 2005, 19p.

desempenho do processo quanto na qualidade do papel como pode ser visto em Stén (1999).

As principais etapas da fabricação de papel são: preparo de massa; formação; prensagem, secagem da folha e acabamento.

A Figura 2.3, a título de ilustração, mostra as etapas de formação de folha de um processo genérico<sup>4</sup>.

A etapa de preparo de massa é considerada uma das mais importante, pois confere, em grande parte, as características de qualidade do papel. Esta etapa compreende basicamente o refino, adição de aditivos, ajustes de pH e de consistência e remoção de impurezas do sistema.

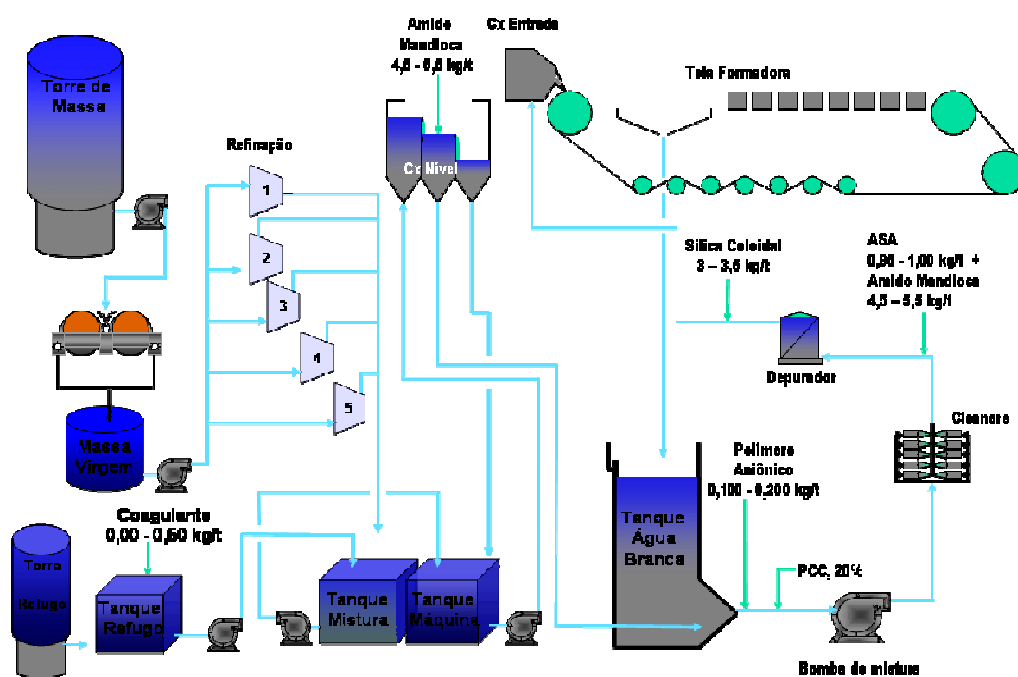


Figura 2.3 - Fluxograma das etapas de formação de folha de uma fábrica genérica.

Inicialmente, a suspensão de fibras do tanque de massa (torre) alimenta a etapa de refinação, após ter sua consistência e pH ajustados para, aproximadamente, 4,5% e

<sup>4</sup> RODRIGUES, P. Apresentação cedida durante visita à empresa EKA Chemical. Sistema Compozil Select de Retenção e Drenagem. EKA Chemicals, Judiaí, Fevereiro de 2007.

8,0, respectivamente (Figura 2.3). A polpa refinada alimenta o tanque de mistura onde, normalmente, é misturada com o refugo, o qual consiste de uma suspensão reaproveitada contendo refilos e material originado de quebras de folha (perda), ou ainda, pode conter fibra reciclada. Antes da mistura, normalmente é adicionado o primeiro reagente químico, o qual tem a função de coagular substâncias dissolvidas e coloidais através da reação de neutralização de cargas ou, também, como é conhecida, reação de coagulação. Após a mistura, a suspensão é conduzida para a caixa de nível onde é, geralmente, adicionado o amido modificado com carga positiva. Neste ponto, o amido tem a função principal de adsorver-se à superfície da fibra, conferindo-lhe aumento das ligações interfibras e, portanto, da resistência a seco do papel e, ao mesmo tempo, preparando a superfície para a retenção de carga. Outra parte do amido é adicionada ao processo através da emulsificação de cola sintética. Após este ponto, a suspensão tem a sua consistência corrigida com água branca reciclada da máquina e com água de processo para, aproximadamente, 1%, a depender da gramatura do papel a ser produzido. Através de uma bomba de mistura, a suspensão alimenta o sistema de limpeza (*cleaners*) que tem como função remover as impurezas. No caso do fluxograma da Figura 2.3, são dosados o polímero (neste caso, polieletrólito aniônico) e a carga (carbonato de cálcio precipitado que normalmente apresenta carga superficial positiva) na sucção da bomba de mistura aproveitando-se da turbulência natural da bomba para proporcionar o contato entre a carga e o polímero e a superfície da fibra numa mistura uniforme. Neste ponto, ocorre o fenômeno da floculação com retenção da carga e das substâncias anteriormente coaguladas. Após a remoção das impurezas, é adicionada a cola sintética emulsificada. A cola, com característica hidrofóbica, tem a função de aumentar a resistência à penetração de líquidos do papel evitando a penetração de líquidos em sua estrutura. A suspensão alimenta os depuradores que, devido à sua turbulência, provoca a defloculação dos agregados formados. Após o depurador, a refloculação ocorre na presença de micropartículas coloidais, o que proporciona a formação de flocos menores e mais densos. As micropartículas, que apresentam carga superficial negativa, ocupam os espaços interiores dos flocos onde seriam ocupados pelo meio de dispersão composto em sua maioria por água. Por isso, estas partículas contribuem para a remoção de água, ou seja, para o desaguamento. Quando comparados aos anteriores, os flocos formados após a depuração apresentam características de tamanho e de distribuição que conferem

melhor qualidade de formação da folha se forem comparados aos flocos formados com programas de retenção convencional, sem micropartículas, apenas com polímeros.

A Figura 2.4 mostra, em linhas gerais, as principais etapas da fabricação do papel após o preparo de massa (SMOOK, 1987). As etapas seguintes à formação da folha são a prensagem, secagem e acabamento. A orientação das fibras no papel em relação à direção MD da máquina ocorre, em grande parte, na saída da caixa de entrada. Por outro lado, a mesa plana contribui com os arranjos e distribuição dos flocos no papel. Na máquina de papel com mesa plana, a maior parte da água livre é drenada através da tela com o auxílio de cilindros, os *foils*, e de caixas de vácuo. Nas máquinas com tecnologia de dupla formação (*Dual Former*), a remoção da água branca ocorre através dos dois lados da folha, superior e inferior. A água drenada constitui a água branca que será reaproveitada, em parte, no próprio sistema, como citado anteriormente. A água contida nos poros da folha úmida e no lúmen das fibras que não foi removida na mesa plana será removida através do processo de prensagem. A água remanescente, a qual não foi possível remover através de processos mecânicos, será removida na etapa de secagem através da evaporação.

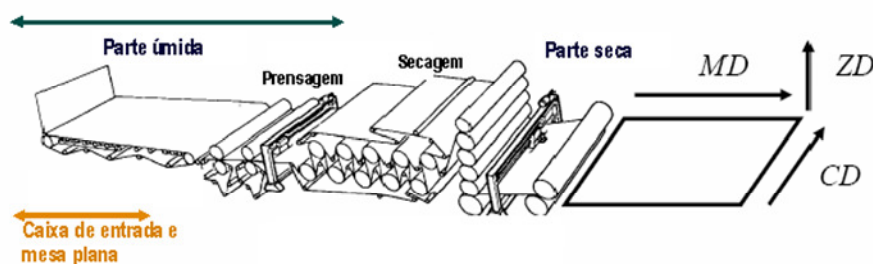


Figura 2.4 - Etapas da fabricação de papel – máquina com mesa plana<sup>5</sup>.

Para entender como ocorrem as interações entre superfícies, é importante conhecer os constituintes do papel, suas dimensões, formas e tipo de carga desenvolvida quando em meio aquoso.

<sup>5</sup> Adaptada de SMOOK, G. A. **Handbook for pulp & paper technologists**. Atlanta: Tappi Press, 1987. 419p. p. 245.

## 2.2 Constituintes da suspensão de fibras para fabricação de papel

### 2.2.1 Água

A água apresenta grande número de aplicações em ciência e tecnologia, sendo uma substância fundamental para o processo de fabricação de papel, pois consiste no veículo para os seus componentes, além de viabilizar as interações químicas e físicas entre os mesmos. Entre os constituintes da suspensão, a água está presente em maior proporção (HUBBE, 2005).

A água, no estado líquido, é um sistema complexo e apresenta propriedades peculiares (SWANSON, 2003). A explicação para essa complexidade está na combinação entre o tamanho pequeno da molécula e a distribuição de suas cargas conferindo-lhe um caráter polar (Figura 2.5).

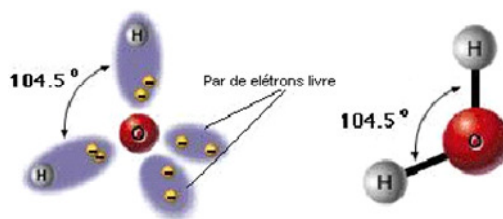


Figura 2.5 – Ilustração da molécula de água<sup>6</sup>.

Apesar de a molécula de água se apresentar como eletricamente neutra, suas cargas são separadas de forma a resultar em um dipolo elétrico (Figura 2.5). Devido a essa separação de cargas, duas moléculas podem se atrair por forças eletrostáticas entre a carga positiva do átomo de hidrogênio de uma molécula, com a carga negativa do átomo de oxigênio da outra.

<sup>6</sup> Extraído de “Ponte de hidrogênio, força intermolecular intrigante!” Disponível em: <[http://www.ucs.br/ccet/defq/naeq/material\\_didatico/textos\\_interativos\\_33.htm](http://www.ucs.br/ccet/defq/naeq/material_didatico/textos_interativos_33.htm)>. Acesso em: 23 abr.2007.

Como pode ser verificada na Figura 2.5, a geometria de uma molécula de água em relação à distribuição de suas cargas é, aproximadamente, tetraédrica com ângulo de  $104,5^\circ$  entre os átomos de hidrogênio – oxigênio – hidrogênio (H-O-H), um pouco menor do que um ângulo apresentado por um tetraedro ideal,  $109,5^\circ$ . Isso é devido ao par de elétrons livres do átomo de oxigênio. Teoricamente, a distribuição tetraédrica de suas cargas permite que cada molécula de água forme ligações de hidrogênio com quatro moléculas vizinhas. Essa tendência confere à substância água algumas propriedades importantes. A forte atração entre as moléculas adjacentes de água confere à água líquida grande força de coesão interna e, conseqüentemente, propriedades como ponto de fusão, ponto de ebulição, calor de vaporização e tensão superficial, mais elevados do que a maioria dos líquidos comuns. Isto explica por que as substâncias apolares não são dissolvidas pela água, pois não podem interagir por meio de forças polares. A energia de ligação da ligação de hidrogênio entre moléculas de água é, aproximadamente, 20 kJ/mol com comprimento da ligação entre os átomos hidrogênio-oxigênio ( $\text{H}\cdots\text{O}$ ) de 0,16 nm e da ligação entre os átomos oxigênio-oxigênio ( $\text{O}\cdots\text{O}$ ) de, aproximadamente, 0,26 nm, ambos medidos a  $40^\circ\text{C}$  (OJALA, 1999).

Na fabricação de papel, a qualidade da água usada no processo deve ser considerada, pois como a água é o meio de dispersão dos seus constituintes, poderá influenciar tanto na eficiência dos aditivos quanto nas interações químicas interfaciais entre os substratos da suspensão. A água é utilizada em grande quantidade em razão de a folha ser formada com suspensão de fibras com consistência muito baixa na caixa de entrada, cerca de 0,5 a 1,5%, a depender do papel a ser produzido.

### **2.2.2 Fibras e finos**

As características químicas e físicas das fibras, especialmente das suas superfícies, e o teor de finos que compõem determinada polpa são considerados parâmetros importantes tanto para a etapa de fabricação do papel quanto para a sua qualidade final. Estas características são definidas tanto durante as etapas de produção da

polpa, polpação e branqueamento, quanto são oriundas da madeira, todas compõem em maior ou menor proporção o histórico da polpa.

O principal constituinte da polpa para fabricação do papel é a fibra, também conhecida como fibra celulósica. Apesar de também apresentar em sua composição outros constituintes como hemiceluloses, lignina e extrativos, é conhecida dessa forma em razão de apresentar proporção de celulose bem mais elevada em relação aos outros constituintes.

Na estrutura da madeira, a fibra apresenta um formato tubular com duas superfícies: uma interna em interface com o lúmen e outra externa, a qual situa-se em interface com a lamela média. A Figura 2.6 é uma representação muito conhecida dessa estrutura e citada, por exemplo, por Fengel e Wegener (1989)<sup>7</sup>.

As proporções dos principais constituintes da madeira são: 40 a 50% de celulose; 20 a 30% de hemiceluloses; de 20 a 30% de lignina e de 1 a 10% de extrativos (PANSHIN; ZEEUW, 1980). Mesmo após a etapa química de individualização das fibras, a polpação, alguns compostos podem permanecer em sua estrutura porosa e, ou, sobre a sua superfície, como: lignina, hemiceluloses e extrativos.

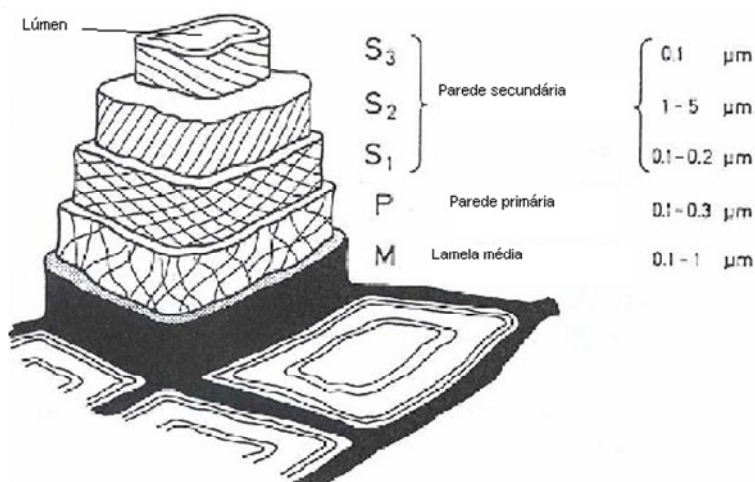


Figura 2.6 – Ilustração da estrutura da fibra de madeira.

<sup>7</sup> FENDEL, D.; WEGENER, G. **Wood: Chemistry, ultrastructure, reactions**. Berlin-New York: Walter de Gruyter, 1989. 613p. p.15.



As hemiceluloses são polímeros ramificados que apresentam peso molecular mais baixo do que o polímero de celulose e são responsáveis pela grande parte dos grupos carboxílicos presentes na madeira, sendo as principais hemiceluloses presentes na madeira de eucalipto as 4-*O*-metilglucorono xilanas ou, simplesmente, xilanas (SJÖSTROM, 1993; RYDHOLM, 1965).

As hemiceluloses presentes na fibra podem apresentar diversas funções. Por apresentar grupos funcionais hidrofílicos em sua composição, participam da hidratação da fibra, aumentando a eficiência de refino e as propriedades físico-mecânicas do papel. Também podem participar das interações na etapa de formação da folha. Polpas com maiores teores desses polímeros tendem a apresentar maior capacidade de retenção de água (OKSANEN; VIIKARI, 1997; REBUZZI; EVTUGUIN, 2007), fato que tem sido considerado importante para redução do fenômeno de hornificação da fibra durante a etapa de secagem. As xilanas, também, desempenham papel importante no desenvolvimento de carga de superfície.

A flexibilidade da fibra está relacionada com a espessura e porosidade da sua parede celular. Para uma mesma largura e porosidade, fibra mais espessa, geralmente se apresenta menos flexível. A flexibilidade pode contribuir com a formação de flocos macroscópicos. Também, pode influenciar as propriedades físicas que dependem do número de ligações interfibras tal como a resistência à tração.

Os parâmetros número de fibra por grama, *coarseness* (massa por comprimento de fibra) e teor de finos são considerados como variáveis de monitoramento da qualidade da polpa de celulose branqueada de eucalipto. Esses resultados podem sofrer elevadas variações dependendo das características químicas, físicas e anatômicas da madeira, mesmo quando se trata de madeira de mesma base genética como os clones a são (SILVA et al., 1997). Como a química da parte úmida é um fenômeno de superfície, as características acima influenciam no processo de

retenção de cargas e de drenabilidade da folha e, portanto, no andamento da máquina e na qualidade do papel.

Resultados de estudos desenvolvidos por Silva et al. (1997), sobre análise das fibras de polpas branqueadas de dois diferentes clones de eucalipto, para nível de deslignificação baixo, número kappa 19, podem ser observados na Tabela 2.1. O estudo não contemplou a tendência de formação de flocos para as duas polpas.

Tabela 2.1 – Análise de fibras de polpas branqueadas no equipamento *Kajaani*

Parâmetro	Clone 1	Clone 2
Comprimento médio de fibra, mm	0,84	0,74
Número de fibras por grama, milhões	14,6	21,7
<i>Coarseness</i> , mg/100m de fibra	9,6	7,5
Finos, %	3,7	4,2

A suspensão de fibras longas, com comprimento em torno 3 a 4 mm, apresenta maior tendência à formação de flocos de maiores dimensões quando comparada à suspensão de polpa de celulose de fibra curta, as quais contêm fibras com comprimento em torno 0,6 a 0,8 mm. A relação entre o comprimento e largura para fibra longa se encontra em torno de 50 a 100. Por outro lado, esta mesma relação para polpa de fibra curta situa-se em torno de 20 a 30. Apesar de possuir comprimento médio inferior ao da fibra longa, a suspensão de fibra curta apresenta forte tendência à formação de flocos macroscópicos (BLANCO; NEGRO; TIJIRO , 2001).

Depois das etapas químicas de polpação e de branqueamento, a etapa mecânica de refino exerce grande influência na estrutura física da fibra, na geração de finos e de substâncias coloidais e dissolvidas.

O tratamento mecânico de refino para a produção de papéis para impressão e escrita se faz necessário em razão do desenvolvimento das propriedades de

resistência, apesar de existirem alguns aditivos químicos, como amido e poliacrilamidas que contribuem com a resistência a seco do papel. Na etapa de refino ocorrem tanto a fibrilação interna quanto a fibrilação externa das fibras. Sob o ponto de vista da química da parte úmida, esta etapa apresenta grande influência pelas seguintes razões: (a) aumenta a superfície específica da fibra, tanto através da fibrilação externa quanto através da fibrilação interna expondo mais sítios de adsorção; (b) proporciona a liberação de substâncias orgânicas de baixo peso molecular, isto contribui para o aumento do lixo aniônico do meio de dispersão em razão de sua solubilidade; (c) modifica sua estrutura interna alterando a micro e nanoporosidade e acessibilidade aos sítios de adsorção, o que possibilita o acesso de substância à parte mais interna das fibras, como os polieletrólitos; (d) contribui com o aumento do teor de finos da polpa, o que pode aumentar a demanda por polieletrólito considerando uma mesma eficiência de retenção.

São considerados finos, a fração de polpa que atravessa uma malha de 200 mesh. Isto equivale a um tamanho médio de partícula de 75  $\mu\text{m}$  (TAPPI T 261-cm-00)<sup>8</sup>. Esta definição é a mais largamente utilizada, porém, não impede de serem utilizados outros tamanhos de malha, desde que especificados no estudo.

Os finos podem ser gerados ao longo do processo. Porém, com o tratamento mecânico de refino, a polpa pode desenvolver mais finos em razão da quebra das fibras e da remoção de fragmentos de suas paredes, agravada quando se utiliza energia em excesso. Os fragmentos menores, juntamente com outras células de pequenas dimensões, as células de parênquima de raio, presentes em grande quantidade em madeira de fibra curta, constituem os finos. Os finos contribuem para o aumento da opacidade do papel, porém, em grandes proporções pode atuar de forma negativa nas propriedades de resistência, especialmente, a propriedade índice de rasgo. Portanto, a depender da especificação do produto, o gerenciamento dos finos se constitui em aspecto indispensável.

Os finos podem ser classificados em (SCOTT, 1992): (a) Primários – são aqueles que estão naturalmente presentes na polpa da madeira. Podem ser células de parênquima e fragmentos de elementos de vasos para o caso das folhosas; (b)

---

<sup>8</sup> TAPPI test methods (2001).

Secundários – são os finos gerados durante o tratamento de refinação da polpa. Consistem de fragmentos de microfibrilas e da parede celular das fibras; (c) Terciários – são gerados durante o fluxo e estão presentes na água branca por não terem sido retidos na mesa formadora. Podem ser gerados pela turbulência de bombeamento, de agitadores, dentre outros.

O encurtamento das fibras e a capacidade de inchamento das mesmas, ditada pelo grau de fibrilação interna, aumentam a resistência ao fluxo (BLANCO; NEGRO; TIJIRO, 2001). Outro fato importante a ser considerado é que, possivelmente, uma polpa mais refinada apresenta elevada resistência ao desaguamento, pois apresenta elevada superfície específica e elevado número de sítios para formação de ligações de hidrogênio entre o material fibroso e a água.

### **2.2.3 Cargas**

Atualmente, as cargas são aditivos essenciais para melhoria da qualidade de alguns tipos de papéis. As cargas minerais influenciam na formação da folha de papel e nas propriedades ópticas, importantes parâmetros de qualidade de papéis destinados à impressão e escrita.

As cargas também conhecidas como pigmento, embora de cor branca, são utilizadas com o objetivo de preencher os espaços vazios entre a matriz de fibra conferindo melhoria na uniformidade das propriedades do papel: lisura e brilho superficial; imprimabilidade; opacidade; formação e estabilidade dimensional. As cargas são também utilizadas para reduzir os custos de fabricação do papel. Na composição do papel, a fração correspondente às cargas minerais pode variar de 20 a 35% a depender da classificação do mesmo (KROGERUS, 1999a). Por outro lado, as cargas reduzem, em parte, as propriedades de resistência do papel que estão relacionadas com o número de ligações interfibras (resistência à tração e ao alongamento). Outra desvantagem é o aumento da demanda do agente de retenção, pois podem contribuir de forma significativa na redução da eficiência de retenção. As cargas também reduzem a eficiência dos agentes de colagem interna do papel (SWANSON, 2003). Outro aspecto importante diz respeito à drenagem da manta. A

drenagem na tela está diretamente relacionada com o teor de umidade no produto final, ou seja, um aumento de 5% no teor de carga, corresponde a um aumento de 1% no teor de umidade do produto final (BLANCO; NEGRO; TIJIRO , 2001). Em relação ao desaguamento na sessão de prensagem, esses autores reportaram que um aumento do teor de carga não afetou esse parâmetro significativamente.

Alguns tipos de cargas utilizados na fabricação de papel são: silicato de alumínio, talco ou silicato de magnésio, carbonato de cálcio natural (GCC) ou carbonato de cálcio precipitado (PCC), dióxido de zinco e dióxido de titânio (VELHO, 2003).

A Tabela 2.2, adaptada de Swanson (2003), mostra algumas propriedades importantes de algumas cargas utilizadas na fabricação do papel.

Tabela 2.2 – Propriedades de algumas cargas utilizadas na fabricação de papel

Propriedade	Silicato de alumínio	Carbonato de cálcio precipitado	Carbonato de cálcio natural	Dióxido de titânio ( <i>anatase</i> )	Dióxido de titânio ( <i>rutile</i> )
Alvura, %	75-85	95	-	98	98
Índice de refração	1,56	1,56	-	2,55	2,70
Tamanho médio de partícula, µm	0,5 – 1	0,2 – 0,5	1 - 5	0,2	0,25
Solubilidade em água, g/100g	-	0,0014	-	-	-

Uma das principais razões de o PCC ser a carga mais utilizada entre os fabricantes de papel é que esta apresenta uma relação alvura/preço mais atrativa quando comparada à relação apresentada pelo dióxido de titânio, por exemplo.

Como enchimento da estrutura do papel, as seguintes propriedades das cargas são importantes: ópticas, superfície específica (tamanho e forma da partícula); química de superfície e solubilidade no meio aquoso. Outras propriedades podem ser

citadas: pH, abrasividade e pureza. Além disso, durante o processo, as cargas devem alcançar desempenho satisfatório em termos de capacidade de dispersão no preparo da suspensão e capacidade de serem retidas (SWANSON, 2003).

As cargas, em relação às fibras, apresentam: maior fração de finos com diferentes formatos; densidade e dureza mais elevadas; melhores propriedades ópticas e não formam ligações de hidrogênio. Estas particularidades afetam as propriedades do papel em diferentes proporções (KROGERUS, 1999b).

As cargas podem ser retidas tanto mecanicamente, em que as partículas ficam presas na manta por filtração durante a formação da folha, quanto quimicamente, em que as partículas são retidas por meio de polieletrólitos através de mecanismos de floculação. A quantidade de carga retida mecanicamente é definida pelo tamanho da partícula da carga e pela porosidade da folha formada. Por outro lado, quando há floculação entre cargas, homofloculação de cargas, devido ao seu tamanho mais elevado, os flocos são mais facilmente retidos. Visto sob outro ângulo, como se trata de partículas com dimensões menores do que as dimensões da abertura da tela, a não retenção de carga, química ou mecanicamente, compromete tanto a eficiência de retenção quanto a qualidade da água branca.

Considerando que as cargas apresentam maior valor para a relação superfície específica/peso quando comparadas ao valor apresentado pelas fibras, é razoável supor que essas partículas apresentam maior capacidade de adsorver aditivos do que as fibras (BLANCO; NEGRO; TIJIRO, 2001).

#### **2.2.4 Agentes de retenção e drenagem**

Vários agentes químicos têm sido desenvolvidos com o objetivo de aumentar a eficiência operacional da máquina de papel e a qualidade do produto final com o menor custo possível, sendo este objetivo o maior desafio para os pesquisadores e, ou, fabricantes de papel.

A demanda por agentes de retenção mais eficientes tem crescido devido aos seguintes fatores: conversão do processo de colagem ácido para alcalino,

incorporação de níveis de cargas mais elevados, aumento do grau do fechamento do circuito de água branca, aumento da velocidade operacional de máquinas e aumento da utilização de fibras recicladas (GALLAGHER, 2006).

Os agentes de retenção têm como principal objetivo fixar as partículas de pequenas dimensões por adsorção, as quais, mecanicamente, não seriam retidas na tela formadora, ou por serem menores do que a abertura da tela, ou por não terem sido filtradas pela manta.

Um dos primeiros agentes de floculação utilizados na fabricação de papel foi o sulfato de alumínio. Entretanto, com o aumento da velocidade da máquina de papel houve também um aumento das forças de cisalhamento e a necessidade de utilização de agentes de floculação que gerasse flocos mais resistentes, os polieletrólitos (BLANCO; NEGRO; TIJIRO, 2001).

Os polieletrólitos, também conhecidos como polímeros sintéticos, são caracterizados de acordo com a cadeia central, com o peso molecular, com o tipo e a densidade de carga. Quanto à ionicidade, na fabricação de papel podem ser utilizados polieletrólitos catiônicos, aniônicos ou neutros. O que, normalmente, determina o tipo de carga do polímero a ser utilizado são as cargas das superfícies da fibra e do material inorgânico a ser retido. É usual que a ionicidade do polímero seja diferente da ionicidade da carga inorgânica. Por outro lado, ensaios de laboratório e, ou, piloto, determinam a melhor composição da receita visando a otimização da retenção dessas cargas.

Em acordo com Scott (1996), os polímeros são rapidamente adsorvidos sobre as superfícies das fibras em sistema de fabricação de papel. Segundo esse autor, em menos de um segundo o polímero é adsorvido sobre a fibra.

A etapa de fabricação de papel apresenta-se como um sistema dinâmico, no qual a resistência da interação entre a cadeia do floculante e a superfície da partícula, em combinação com a turbulência do sistema, determinam se a floculação irá ocorrer a contento. Portanto, o ponto de adição do polímero é um aspecto importante no sentido de aumentar a sua efetividade. Outro aspecto importante é, se ocorrer a defloculação em razão dessas forças, quão rapidamente ocorrerá a refloculação das partículas (BLANCO; NEGRO; TIJIRO, 2001). Esses autores descrevem bem as

diversas classificações dos agentes floculantes bem como as características dos flocos gerados a partir do uso desses agentes. A ionicidade e o peso molecular são dois aspectos importantes. Considerando sua ionicidade, os polímeros podem ser classificados de acordo com a sua percentagem de carga e de acordo com o peso molecular, em ambas os polímeros podem ser classificados em quatro categorias (Tabela 2.3).

Tabela 2.3 - Classificação de polímeros de acordo com sua ionicidade e com o seu peso molecular

Classificação	Ionicidade, %	Peso molecular, g/mol
Baixa	1 – 10	$1 \times 10^3 - 1 \times 10^5$
Média	10 – 40	$1 \times 10^5 - 1 \times 10^6$
Alta	40 – 80	$1 \times 10^6 - 5 \times 10^6$
Muito alta	80 – 100	$> 5 \times 10^6$

De acordo com a composição química, os agentes floculantes podem ser classificados como: (a) substâncias inorgânicas ou eletrólitos; (b) produtos naturais e seus derivados; e (c) polímeros orgânicos sintéticos ou polieletrólitos.

Os coagulantes inorgânicos ou eletrólitos apresentam função de reduzir o potencial eletrocinético da suspensão, neutralizando-a, podendo inverter a carga resultante da suspensão. Sua atuação depende do pH do meio. Esses agentes coagulantes geram flocos com as seguintes características: pequenos, rígidos e compactos, com alta resistência à compressão. Esses fatores levam a baixa velocidade de sedimentação dos flocos. A principal vantagem desses agentes é o seu baixo custo em relação a alguns coagulantes orgânicos que apresentam efeito similar. Os eletrólitos mais comuns são os derivados de alumínio e sílica. Recentemente, o policloreto de alumínio (PAC) foi introduzido como eletrólito mais efetivo do que outros derivados do alumínio. O PAC também pode ser utilizado com os agentes floculantes sintéticos, em atuação conjunta, já que se trata de princípios de atuação



diferentes. Outra aplicação do PAC é como potencializador da eficiência de polianfóteros (SONG et al., 2006).

A sílica nas formas de sílica ativa, preparada pela acidificação da solução de silicato de sódio, ou coloidal (Figura 2.7 A adaptada de Harris; Ford e Spada, 2004), também é utilizada como eletrólito inorgânico na fabricação de papel. A sílica se torna insolúvel em pH abaixo de 9, ocorrendo a polimerização. Neste caso, compostos metaestáveis de polissilicatos ou agregados coloidais, negativamente carregados (Figura 2.7 B adaptada de Gallagher, 2006), são gerados, os quais podem ser diluídos, se mantendo ativo por um certo período de tempo. Esse processo produz partículas com dimensões muito pequenas, 1 a 2nm. A sílica coloidal forma uma dispersão estável de partículas de sílica uniformes (gel), esféricas e amorfas (Figura 2.7 C adaptada de Gallagher, 2006). Atualmente, a sílica coloidal é utilizada em sistema de floculação complexo (*dual system*) em que utiliza micropartículas de sílica para melhoria da eficiência da drenagem, embora podendo atuar na retenção de partículas em razão de apresentar carga iônica (MOFFETT, 1994).

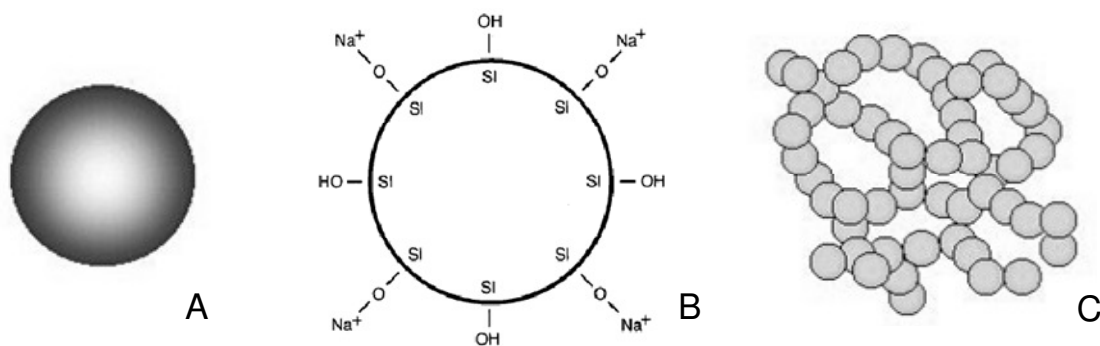


Figura 2.7 – (A) Ilustração de partícula de sílica coloidal com 5 nm e área superficial de 500 a 800 m<sup>2</sup>/g; (B) Partícula de sílica coloidal com elevada carga aniônica, e (C) Ilustração de partícula de sílica na forma de gel com área superficial de 1200 - 1400 m<sup>2</sup>/g.

Outro agregante inorgânico é a bentonita (Figura 2.8 A adaptada de Harris; Ford e Spada, 2004). Embora apresente tamanho de partícula relativamente grande (300

nm) em relação à sílica, a sua forma coloidal (montemorilonita) pode ser utilizada como agente coagulante em razão de apresentar elevada superfície específica e alta densidade de carga aniônica. Assim como a sílica coloidal, a bentonita é utilizada em sistema de floculação complexo, atuando em conjunto com os polieletrólitos. Uma das vantagens da bentonita é que se trata de uma substância anfótera, podendo atuar tanto em substâncias positivas quanto negativas.

Atualmente, outras micropartículas têm sido desenvolvidas. O micropolímero foi produzido para incorporar as vantagens das micropartículas inorgânicas: superfície carregada, tamanho pequeno e estrutura tridimensional; e dos polímeros floculantes e coagulantes: cadeias de polímero com carga controlada (Figura 2.8 B adaptada de Harris; Ford e Spada, 2004). Estas características conduzem a formação de uma microrede aniônica a qual contribui com a eficiência de retenção. Estas microredes quando secas, apresentam tamanho de 60 a 80 nm e, em emulsão, mede 130 nm.

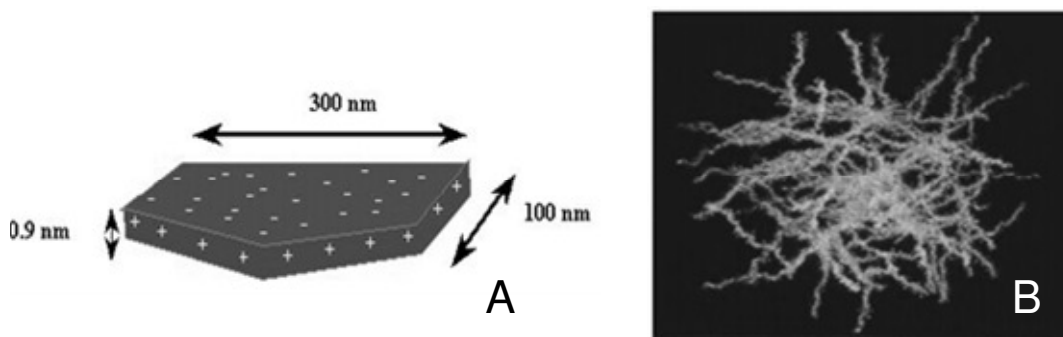


Figura 2.8 – (A) Ilustração de partícula de bentonita com área superficial acima de  $800 \text{ m}^2/\text{g}$ , e (B) Ilustração de um micropolímero.

Outros floculantes utilizados em sistemas de retenção de partículas são os polieletrólitos orgânicos. Estes floculantes naturais, contendo polissacarídeos, são mais bem representados pelo amido e seus derivados. Sua forma de atuação é baseada em interações por ligações de hidrogênio.

Apesar de se apresentarem, naturalmente, como polímeros não iônicos, os amidos podem ser modificados produzindo polímeros catiônicos, aniônicos ou anfóteros. Em sua forma natural pode ser utilizado para aumentar a resistência a seco do papel. Porém, sua forma catiônica, além de contribuir para o aumento da resistência a seco, pode ser usada para melhorar a eficiência dos processos de retenção e drenagem da folha. Atualmente, o amido tem sido utilizado com o objetivo de regular o balanço de carga em sistemas que demandam alta carga catiônica. O amido catiônico pode ser facilmente consumido em sistemas com elevado teor de lixo aniônico por reações de neutralização de cargas.

Outros coagulantes orgânicos são as gomas. Estas substâncias são polissacarídeos solúveis em água, com alta variação da faixa de peso molecular e são efetivos em baixas concentrações (ROJAS; NEUMAN, 1999).

De acordo com o tipo, a densidade, a ordem de adição, a associação dos agentes de retenção com outros componentes e com a introdução de forças de cisalhamento no processo, a retenção ocorre segundo um determinado mecanismo. Os mecanismos mais comuns são a floculação tipo mosaico seguida de neutralização de carga (utiliza polieletrólito com baixo peso molecular e alta densidade de carga); e a floculação tipo ponte, sendo este último o mais comum (utiliza polieletrólito com alto peso molecular e média ou baixa densidade de carga). Nestes tipos de mecanismos são utilizados, normalmente, polieletrólitos catiônicos. Outros mecanismos, envolvendo micro e nanopartículas e polieletrólito neutro, são considerados complexos e são bastante utilizados comercialmente em razão de sua dupla vantagem: alta retenção de partículas, mantendo eficiência de drenagem.

No processo de adsorção de polieletrólitos sobre as fibras, os finos e as cargas, as principais variáveis são: densidade de carga do polieletrólito, distribuição da carga, comprimento de cadeia, conformação, flexibilidade da cadeia, disponibilidade dos grupos para formação de ligações de hidrogênio, concentração, tempo de contato e forças de cisalhamento.

A poliacrilamida (PAM), polieletrólito bastante utilizado como agente de floculação, está disponível nas formas catiônica, não iônica e aniônica. A denominação “poliacrilamida” é, normalmente, aplicada aos compostos cujas cadeias contêm

acima de 50% de subunidades de acrilamida. As letras C, N e A na frente da sigla PAM, referem-se, respectivamente, poliacrilamida catiônica (C-PAM), a poliacrilamida não iônica (N-PAM) e poliacrilamida aniônica (A-PAM).

O floculante com nitrogênio tetravalente é bastante utilizado como polímero catiônico. O cloreto de poli dialildimetil amônio [Poli-DADMAC -*poly (diallyldimethylammonium chloride)*] se apresenta com faixa de peso molecular de baixo a médio ( $< 10^6$  g/mol). Como é um sal quaternário de amônio, não é afetado por variações de pH. É bastante utilizado em técnicas para determinação da demanda catiônica do sistema.

A polietilenoimina (PEI) é altamente ramificada. A cationicidade desse polímero reduz com o aumento do pH. Apresentam cadeias mais curtas quando comparadas às cadeias da maioria das poliacrilamidas.

Outro polímero bastante utilizado em sistemas em que se utilizam papéis reciclados é o polieletrólito neutro óxido de polietileno (PEO).

Embora o PEO não seja muito utilizado em máquinas de papéis de imprimir e escrever, ele apresenta uma grande vantagem sobre os polieletrólitos eletricamente carregados, sua eficiência de atuação não é significativamente afetada pelo aumento da concentração de lixo aniônico no sistema. Porém, a elevação da concentração de fragmentos de lignina pode consumir parte desse polímero. Situação que pode ser verificada quando há aumento do grau de fechamento do circuito de água branca da máquina e, ou, quando a eficiência de lavagem da polpa que alimenta a fabricação de papel é baixa.

Lindström e Glad-Nordmark (1983) encontraram que o óxido de polietileno (PEO) era seletivamente adsorvido pelas polpas Kraft não branqueada, soda e sulfito não branqueada. Por outro lado, o PEO não era adsorvido pelas polpas kraft branqueada, mecânica, termomecânica e sulfito semiquímica neutra. Sendo que para as polpas que não adsorviam o PEO, não foi observado o fenômeno da floculação. Para explicar a afinidade de algumas polpas pelo PEO e outras não, os autores metilaram ou acetilaram a polpa Kraft não branqueada. Com isso, não foi observada a agregação de partículas com o PEO. Os autores concluíram que com a substituição dos grupos fenólicos residuais de lignina ainda presentes na polpa não

branqueada por grupos metil ou acetil, não pode ocorrer interações por ligações de hidrogênio entre a carga positiva do grupo fenólico e a carga negativa do oxigênio éter do PEO (LINDSTROM; GLAD-NORDMARK, 1983).

### 2.2.5 Agentes de colagem

A colagem é um tratamento químico realizado no papel com o objetivo de reduzir a penetração de líquido em sua estrutura (ZHANG, KANNANGARA; HILDE, 2007). Esta interação, líquido e superfície do papel, pode ser avaliada através da medida do ângulo de contato, o qual é definido como o ângulo formado entre um plano tangente a uma gota de líquido e o plano da superfície onde o líquido se encontra depositado (RABOCKAI, 1979).

As Figuras 2.9 e 2.10 ilustram ângulos de contato entre uma gota de líquido e uma superfície de um plano horizontal. Nestas figuras,  $\gamma_s$  significa a energia de superfície do sólido,  $\gamma_{LV}$  significa a tensão superficial do líquido com o vapor;  $\gamma_{SL}$  significa a energia de interface sólido-líquido e  $\theta_i$  significa o ângulo de contato.

Os agentes de colagem de natureza hidrofóbica mais utilizados na fabricação de papel alcalino são o dímero de alquilceteno (*AKD - Alkyl Ketene Dimer*) e o anidrido alquenil succínico (*ASA - alkyl succinic anhydrid*). Estes agentes aumentam o ângulo de contato formado entre a gota de líquido e a superfície do papel (NEIMO; ANDERSSON, 1999). Fazendo uma analogia, a Figura 2.9 representaria um papel sem agente de colagem e a Figura 2.10, com agente de colagem, hidrofobização.

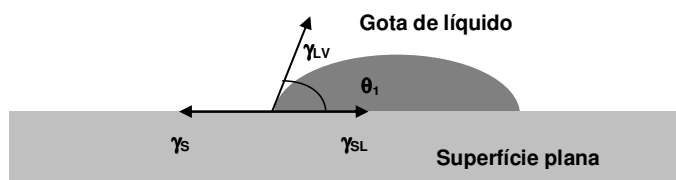


Figura 2.9 - Ângulo de contato entre uma gota de líquido e uma superfície plana horizontal.

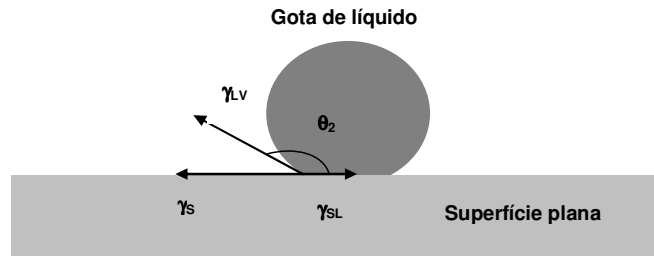


Figura 2.10 - Ângulo de contato entre uma gota de líquido e uma superfície plana horizontal.

A equação que representa o equilíbrio entre a gota e a superfície é conhecida como equação de Young (Equação 2.1) e está apresentada abaixo (SHAW, 1975).

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad \text{Equação 2.1}$$

ou, escrita de outra forma,

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_S - \gamma_{SL} \quad \text{Equação 2.2}$$

O trabalho de adesão,  $W_a$ , entre o sólido e o líquido pode ser expresso pela equação de Dupré (Equação 2.3).

$$W_a = \gamma_{LV} + \gamma_S - \gamma_{SL} \quad \text{Equação 2.3}$$

Associando as Equações 2.2 e 2.3 resulta na equação conhecida como Young-Dupré (Equação 2.4).

$$W_a = \gamma_{LV} (\cos \theta + 1) \quad \text{Equação 2.4}$$

A Equação 2.4 relaciona duas variáveis relativamente fáceis de serem determinadas quais sejam: o ângulo de contato ( $\theta$ ) e a tensão superficial do líquido ( $\gamma_{LV}$ ).

Quando o ângulo de contato for zero grau, o co-seno será 1. Então o trabalho de adesão será máximo, duas vezes a tensão superficial do líquido. Isto significa que o líquido se espalha completamente na superfície. Por outro lado, se o ângulo for cento e oitenta graus, o co-seno será menos um. Então, o trabalho de adesão será zero. Isto significa que não há adesão entre as duas fases.

Na folha de papel, a hidrofobização é feita formando uma ligação covalente entre o agente de colagem e os grupos hidroxílicos da fibra celulósica. Os mecanismos de reação propostos para AKD e ASA estão mostrados nas Figuras 2.11 e 2.12 (ZHANG et al., 2007), respectivamente. Segundo Neimo e Andersson (1999), o efeito da colagem é atribuído às possíveis reações de esterificação dos agentes de colagem com os grupos hidroxílicos da celulose.

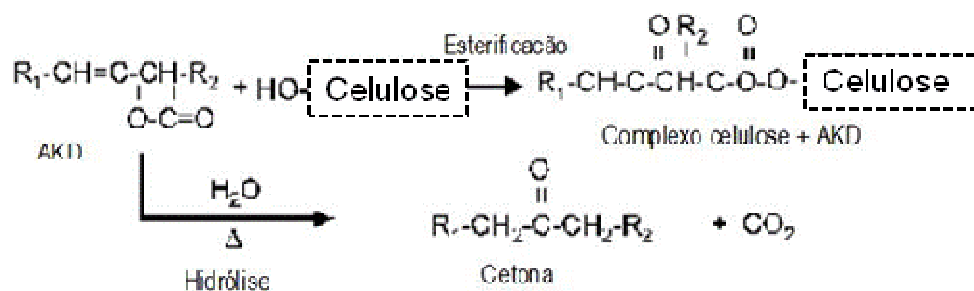


Figura 2.11– Mecanismo de reação da cola AKD com a celulose.

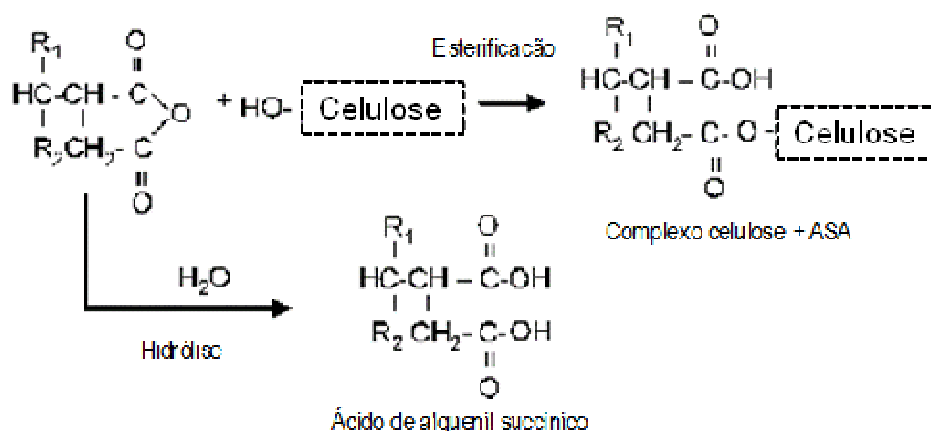


Figura 2.12 - Mecanismo de reação da cola ASA com a celulose.

Como pode ser visto nas Figuras 2.11 e 2.12, ilustrações conforme reportado por Zhang; Kannangara e Hilde (2007), uma parte da molécula dos agentes de colagem é um grupo hidrofóbico, o qual influencia na capacidade de absorção superficial de água do papel. Para ocorrer as reações entre os agentes de colagem e as superfícies da fibra por adsorção, inicialmente, grande parte da água deve ser retirada por aquecimento. Estas reações ocorrem à temperatura de 100 a 120°C na seção de secagem.

A presença de resíduos dessas substâncias na água branca que recircula na máquina pode reduzir a eficiência de retenção, pois, embora em pequenas proporções, elas se associam, eventualmente, aos grupos funcionais da superfície da fibra que estavam disponíveis como sítios de adsorção para o polieletrólito. Portanto, os sítios negativos remanescentes das reações de adsorção de polieletrólito, são os potencialmente envolvidos nas reações com os agentes de colagem.

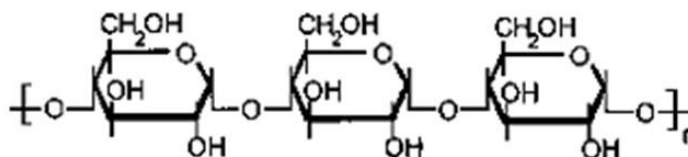


### 2.2.6 Agentes de resistência a seco

A refinação e a adição de amido são duas alternativas amplamente usadas pelos fabricantes de papel para aumentar a sua resistência a seco. A utilização conjunta, refino e amido catiônico, consiste em uma das primeiras tecnologias adotada para melhorar a resistência a seco do papel, sendo ainda usada nos dias de hoje com esta finalidade.

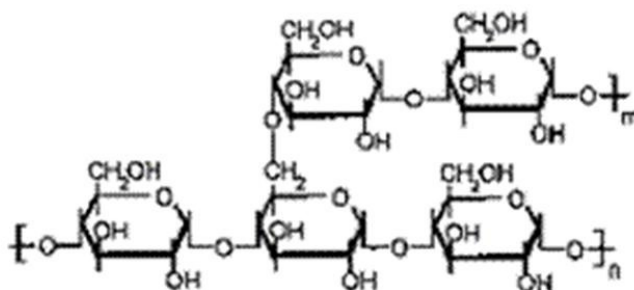
Depois das fibras, das cargas minerais e da água, o agente de resistência a seco é a matéria prima mais usada na fabricação comercial de papéis e cartões (HUBBE, 2005). Considerando a química da parte úmida, o amido ionizado é adicionado para aumentar a resistência a seco do papel porque melhora as ligações interfibras. O amido na forma catiônica também melhora a retenção de partículas e pode atuar nas reações de neutralização do lixo aniônico controlando a demanda catiônica, embora esta última não seja sua função principal quando adicionado após a etapa de refino da polpa. O amido também pode atuar como emulsificante dos agentes de colagem e, após a etapa de prensagem da folha, é aplicado na superfície do papel através da *size press*, com o objetivo de prevenir o arrancamento superficial no papel, numa etapa conhecida como colagem superficial.

Segundo Merta (2001), a adsorção de estruturas eletricamente carregadas, como o amido catiônico, sobre a superfície do material fibroso em interface sólido-líquido, é importante, pois pode controlar o processo de retenção de carga. O amido é um carboidrato polimérico que consiste de unidades de anidroglicose unidas através de ligações glucosídicas  $\alpha$ -D(1-4). A substância amido é um material heterogêneo constituído basicamente por dois tipos de polímeros: a amilose e a amilopectina. A amilose é um polímero essencialmente linear e pode conter, aproximadamente, 200 a 2000 unidades de anidroglicose com peso molecular variando de 10.000 a 50.000 g/mol (Figura 2.13). Por outro lado, a amilopectina é um polímero ramificado que contém, além de unidades de anidroglicose ligadas através de ligações glucosídicas  $\alpha$ -D(1-4), ramificações periódicas no carbono C-6 (Figura 2.14). Cada ramificação contém 20 a 30 unidades de anidroglicose, aproximadamente, e peso molecular da ordem de milhões. Ilustrações do amido nas Figuras 2.13 e 2.14 de acordo com Rojas e Neuman (1999).



“n” varia de 200 a 2000 unidades de anidroglicose

Figura 2.13 – Diagrama esquemático da estrutura da amilose.



“n” varia de 200 a 2000 unidades de anidroglicose

“m” varia de 20 a 30 unidades de anidroglicose

Figura 2.14 – Diagrama esquemático da estrutura da amilopectina.

A proporção de amilopectina e amilose pode variar. No amido de mandioca, por exemplo, esta razão é de ~4,8, sendo 83% de amilopectina e 17% de amilose. Por outro lado, no milho a razão é de ~2,7, sendo 73% de amilopectina e 27% de amilose (MERTA, 2001).

O amido de mandioca, após ionizado, tem sido bastante utilizado no Brasil como agente de resistência a seco. Isto, possivelmente, devido à presença de maior quantidade de amilopectina quando este é comparado com amidos provenientes de outras matérias primas. Na suspensão de fibras, como grande parte do amido catiônico é normalmente adicionado após a etapa de refino a ~4,5% de consistência, parte desse amido pode ser consumida por reações de adsorção e parte pode ser consumida em reações de neutralização do lixo aniônico. É comum em programas

de retenção, antes da adição do amido, que estas substâncias aniônicas sejam neutralizadas com polímeros catiônicos específicos.

Rojas e Neuman (1999) estudaram a adsorção dos polissacarídeos goma “guar” e amido e suas interações com suspensões de fibras, de finos e de substâncias dissolvidas e coloidais, utilizando cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC) e espectrofotometria. Estes autores verificaram que os comportamentos de adsorção e de agregação, os quais ocorrem em suspensão de fibras em meio aquoso, foram afetados tanto pelas características físico-química da superfície do substrato fibroso quanto pela natureza do polieletrólito, tipo de carga e grau de substituição. Foi observado também que reações de complexação, ou neutralização, entre as substâncias dissolvidas e coloidais e as moléculas de polissacarídeos ocorrem de forma evidente. A Figura 2.15, adaptada desses autores, mostra o mecanismo de complexação das substâncias orgânicas dissolvidas e coloidais sobre a superfície do material fibroso.

Os passos para as interações entre os polissacarídeos e os carboidratos coloidais e dissolvidos sugerido por Rojas e Neuman (1999) são: (a) mistura do polissacarídeo com os carboidratos coloidais e dissolvidos da suspensão de polpa; (b) complexação e associação das moléculas de polissacarídeos com os carboidratos dissolvidos e coloidais; (c) adsorção dos polissacarídeos, livres ou na forma de complexos, sobre os finos e fibras; e (d) associação dos finos e agregados sobre as fibras.

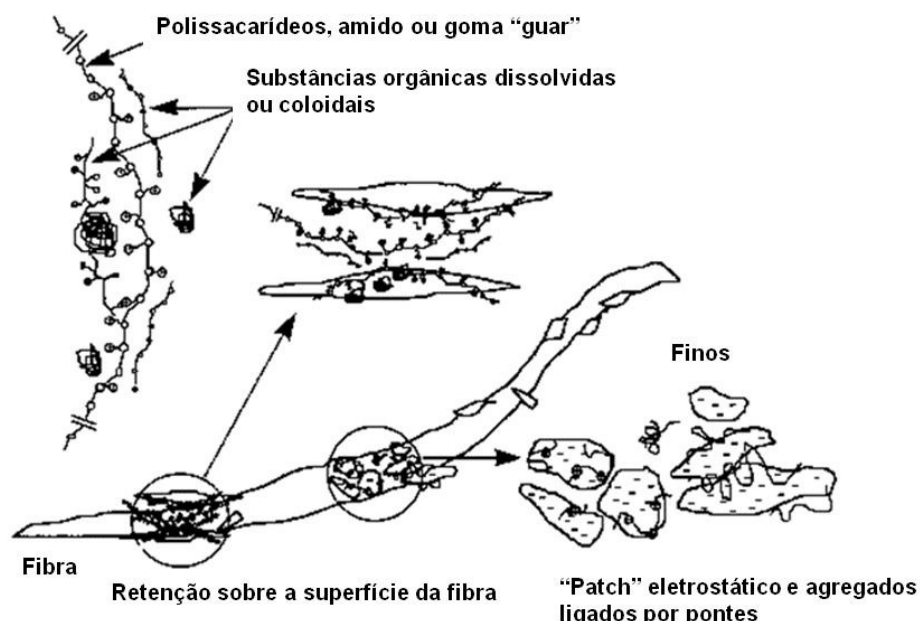


Figura 2.15 - Complexação das substâncias orgânicas dissolvidas e coloidais sobre a superfície do material fibroso.

Novas tecnologias têm sido propostas com o objetivo de aumentar a resistência a seco do papel, como por exemplo a utilização de polianfóteros (WANG, 2006a; WANG; HUBBE; SESAKI, 2006b; SEZAKI et al., 2006a; SEZAKI et al. 2006b; HUBBE, 2006; HUBBE et al., 2007a; HUBBE et al., 2007b) e a deposição de polímeros sintéticos em camadas sobre a superfície da fibra, alternando sua ionicidade. Esta última conhecida como polieletrólitos em multicamadas (ZHENG; MCDONALD; KHILLAN, 2006; WÅGBERG; FORSBERG; JOHANSSON, 2002; ERIKSSON; NOTLEY; WÅGBERG, 2005). A aplicação da tecnologia de montagem de polieletrólitos em camadas sobrepostas em escala comercial ainda se encontra sob estudo desde que são necessárias quantidades excessivas de polieletrólito na deposição de cada camada, intercaladas com lavagem. Portanto, as condições operacionais de fábrica atuais não permitiriam sua aplicação da forma que a mesma é descrita na literatura.

A utilização de polianfóteros como agente de resistência a seco pode ser verificada com maior detalhe no Capítulo 5 por ser o principal tema deste trabalho.

### 2.2.7 Contaminantes

Nos últimos vinte anos, a exigência pela redução do consumo específico de água e de energia em unidades fabris tem sido cada vez mais crescente. Considerando a indústria de fabricação de papel, em que a água é usada em grandes proporções, o consumo específico desse insumo tem sido reduzido em atendimento às exigências ambientais atuais. Dessa forma, a concentração de substâncias indesejáveis na água de recirculação, conhecida como água branca, também foi aumentada.

A necessidade de se reduzir o consumo específico de água e, ao mesmo tempo, manter ou aumentar a eficiência do processo de retenção e drenagem apresentam comportamentos divergentes. Em outras palavras, quando a recirculação da água é elevada, a concentração de impurezas sólidas, dissolvidas e coloidais presentes no sistema também aumenta influenciando de forma negativa a eficiência de atuação dos polieletrólitos ionicamente carregados e, portanto, a eficiência da retenção. Os polieletrólitos positivamente carregados são os mais prejudicados.

Os principais contaminantes existentes na suspensão de fibras são as substâncias dissolvidas e coloidais presentes no meio de dispersão, também conhecidas como lixo aniônico. Essas substâncias podem ser orgânicas e inorgânicas e podem apresentar várias origens: (a) água de reposição, (b) polpa seca ou suspensão de fibra que alimenta o processo de fabricação de papel, (c) etapa de refino, (d) água branca recirculada ou (e) papéis reciclados, no caso de fábricas que utilizam esses tipos de papéis como fonte de matéria prima. Dessa forma, a quantidade e a qualidade efetiva dos contaminantes presentes no meio de dispersão durante as reações de neutralização e de adsorção na parte úmida da máquina é o resultado do balanço das quantidades que estão entrando no sistema e saindo com a folha formada, e das quantidades que estão sendo recirculada e gerada.

A qualidade da polpa utilizada pode contribuir para o aumento do teor de contaminantes de algumas maneiras. Polpa mal lavada, por exemplo, carrega consigo grande quantidade de substâncias dissolvidas e coloidais que contribui com o aumento do lixo aniônico. Outro exemplo é quando a polpa necessita de tratamento mecânico mais drástico para desenvolver propriedades de resistência.

Neste caso, há tanto geração de partículas sólidas, os finos, quanto de substâncias orgânicas dissolvidas.

Na água branca, a qual é drenada na mesa plana, também é encontrado elevado teor de impurezas. Tais impurezas são principalmente os sólidos suspensos além das substâncias coloidais e dissolvidas. A quantidade e qualidade dessas impurezas dependem de vários aspectos sendo o principal a eficiência das reações de neutralização e de adsorção que ocorrem antes da formação da folha e a eficiência de retenção de partículas sólidas na mesa plana. Além do aspecto anterior, as forças de cisalhamento, naturalmente presentes no sistema, devem ser consideradas como variável que afetam a qualidade da água branca e, portanto, a eficiência de retenção.

As substâncias coloidais e dissolvidas são, principalmente, os constituintes orgânicos da madeira solúveis em água, como fragmentos de lignina, hemiceluloses e celulose de baixo peso molecular e, até mesmo, reagentes químicos arrastados das etapas de polpação e do branqueamento. Outras substâncias que também são classificadas como lixo aniônico, embora em menor proporção, são: ácidos graxos, amido aniônico e substâncias que compõem os aditivos de processo com carga negativa, como os polieletrólitos.

É importante conhecer a eficiência de retenção de sólidos suspensos e dissolvidos no papel, pois, o processo de retenção está também relacionado ao grau de fechamento de circuito da máquina. O aumento da concentração de impurezas, devido à recirculação de água ou a má retenção de micropartículas, torna o sistema mais sensível ao aparecimento de problemas como: depósitos, formação de espuma, aumento da atividade biológica, corrosão e má qualidade de formação da folha de papel, podendo comprometer suas propriedades físico-mecânicas e ópticas. Portanto, o monitoramento da qualidade e da vazão de recirculação da água branca torna-se um importante parâmetro de controle da eficiência de retenção de finos.

As substâncias inorgânicas, na fabricação de papel, conferem a força iônica do sistema e são compostas por íons presentes na suspensão.

Na prática, os dois principais parâmetros que avaliam de maneira quantitativa o teor de substâncias coloidais e dissolvidas e a quantidade de eletrólitos dissolvidos no sistema são a demanda catiônica e a condutividade, respectivamente.

Os contaminantes também vêm com os papéis recicláveis. A depender do tipo de papel, o nível de contaminação é maior. Os papéis revestidos, por exemplo, possuem partículas de tinta, a qual apresenta componente hidrofóbico na sua composição, que contribuem com a formação do *pitch* branco, os *stickies*. Estas substâncias são prejudiciais ao andamento da máquina, pois, além de contribuir com a redução da produtividade do processo, reduz a qualidade final do papel.

## 2.3 Suspensão de fibras

### 2.3.1 Constituição e densidade de carga

As fibras estão em uma suspensão aquosa que é constituída de grande número de componentes que apresentam diferenças entre si sob diversos aspectos como tamanho, forma, superfície específica, rugosidade de superfície e carga elétrica, conforme ilustrado na Figura 2.16 com diversos constituintes que a compõem. A Figura 2.17 faz um comparativo entre os tamanhos desses constituintes na suspensão (ROJAS, 2003).

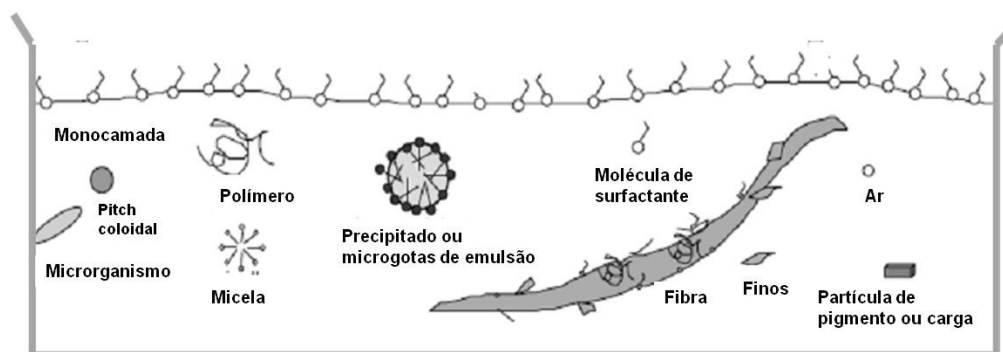


Figura 2.16 - Constituintes da suspensão de fibras.

A suspensão contém fibras, finos, carga mineral e aditivos que têm como objetivo melhorar o processo de fabricação de papel e as suas propriedades. Outros constituintes do meio de dispersão são os contaminantes, os quais foram descritos no tópico 2.2.7.

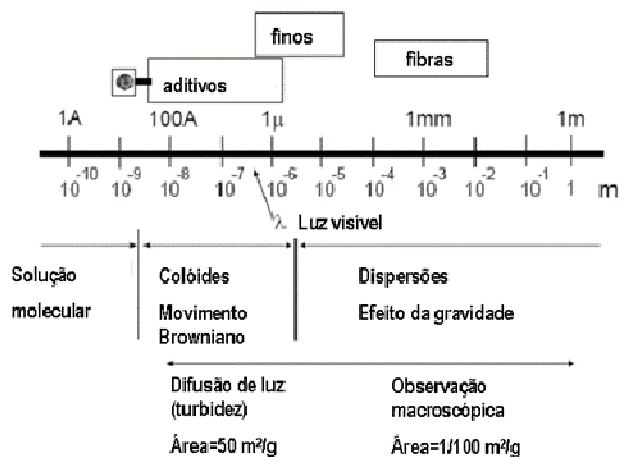


Figura 2.17 – Classificação, em tamanho, dos constituintes da suspensão de fibras.

O material fibroso quando disperso em meio aquoso desenvolve carga superficial em razão da presença de grupos funcionais ionizáveis como por exemplo as hidroxilas e as carbonilas. O grau de ionização dos grupos funcionais é determinado pelo pH do meio. Este pH também afeta o equilíbrio entre a carga iônica líquida da superfície e o teor de íons dissolvidos. Portanto, o valor do pH do sistema pode apresentar forte influência na eficiência dos processos de retenção e de drenagem e na qualidade do produto final.

As propriedades superficiais dos substratos em meio aquoso (superfície específica, carga iônica superficial e composição química), definem a capacidade de adsorção dos mesmos. As cargas superficiais de alguns constituintes da suspensão em meio aquoso podem ser verificadas na Tabela 2.4 adaptada de Blanco; Negro e Tijiro (2001).

O balanço de carga de uma suspensão de fibras, para a fabricação de papel, pode ser avaliado de duas maneiras: através da demanda iônica e da carga superficial. O



potencial eletrocinético ( $\zeta$ ), também conhecido como potencial zeta, mede, em mV, a carga superficial líquida das superfícies dos substratos.

Tabela 2.4 – Carga iônica de alguns componentes do sistema de suspensão de fibras em meio aquoso

Carga iônica*		
Positiva	Nula	Negativa
Polieletrólito catiônico	Aditivos não-iônicos, por exemplo os surfactantes (PEO)	Polieletrólito aniônico
Amido catiônico	Amido	Material celulósico
Carbonato de cálcio precipitado (PCC)	Antiespumante	Hemiceluloses
Eletrólitos	Polímeros anfóteros	Fragmentos de lignina
Polímeros anfóteros**		Carbonato de cálcio natural (GCC)
		Sílica coloidal
		Polímeros anfóteros

\*A bentonita apresenta caráter anfótero. \*\*Polianfóteros podem apresentar balanço de carga positivo, negativo ou nulo, a depender do pH.

Por outro lado, a presença de sais dissolvidos na suspensão proporciona a troca de íons. Isto, tanto afeta as propriedades eletrocinéticas da suspensão quanto a adsorção dos diferentes substratos e a floculação das fibras e de finos (BLANCO; NEGRO; TIJIRO, 2001). A capacidade de as fibras trocarem íons reside na presença de grupos carboxílicos e hidroxílicos em sua superfície.

Grande parte dos mecanismos na química da parte úmida da fabricação de papel está relacionada às interações eletrostáticas envolvendo cargas iônicas geradas em meio aquoso. Os grupos carboxílicos dos carboidratos (celulose e hemiceluloses) são as principais fontes de carga aniônica resultante de uma suspensão aquosa de fibras branqueadas medido através do potencial eletrocinético.

O conhecimento das propriedades do sistema em meio aquoso antes e após a adição dos aditivos de retenção, bem como o seu controle, consiste na base da química da parte úmida da fabricação do papel (BLANCO; NEGRO; TIJIRO, 2001). A Tabela 2.5, adaptada de Blanco; Negro e Tijiro (2001), mostra valores de potenciais eletrocinéticos, em condições específicas, para alguns constituintes da suspensão de fibras.

Tabela 2.5 – Potenciais eletrocinéticos para fibras, finos e cargas, alguns, em diferentes condições de pH

Substrato	Condições de medição	pH	Zeta potencial, mV
Fibras	Água desmineralizada + (solução de ácido sulfúrico ou solução de soda cáustica)	4	-15
		6	-25
		8	-30
Carbonato de cálcio precipitado	1000 ppm em água desmineralizada + 10 ppm de Ca <sup>2+</sup>	-	+12
Talco	Água desmineralizada + ácido sulfúrico	4	-10
		6	-20
Dióxido de titânio Anatase	Água desmineralizada + (ácido sulfúrico ou soda cáustica)	4	-9
		6	-28
Dióxido de titânio Rutilo	Água desmineralizada + (ácido sulfúrico ou soda cáustica)	4	+25
		6	+4

### 2.3.2 Estabilidade

O balanço das forças atrativas e repulsivas dos constituintes da suspensão de fibras determina a sua condição de estabilidade. Numa suspensão estável, as forças repulsivas se sobrepõem às atrativas, o que é conhecido como estabilização eletrostática. Por outro lado, se as forças atrativas foram dominantes, a condição da suspensão passa a ser instável podendo haver agregação das partículas. Outro aspecto importante a ser considerado em relação à estabilidade da suspensão de

fibras é o movimento Browniano naturalmente presente em sistemas coloidais. As partículas coloidais se movimentam aleatoriamente a uma velocidade constante e dependente da temperatura do meio. Para uma suspensão estável, o choque entre as partículas devido a esse movimento deve ser de uma intensidade tal que as partículas se repelem entre si durante a colisão. Caso contrário, se as partículas permanecerem aderidas após a colisão, o sistema passa a ser instável (BLANCO; NEGRO; TIJIRO, 2001).

Polímeros de alto peso molecular, dosados em quantidade excessiva, são adsorvidos nas superfícies das partículas formando *loops* e caudas em suas superfícies, os quais impedem sua aproximação, fenômeno também conhecido na química coloidal e de superfície como barreira estérica ou estabilização estérica. Dessa forma, a suspensão de fibras pode permanecer estável.

Os substratos da suspensão desenvolvem carga superficial e, dependendo de suas características físicas, se comportam como substâncias coloidais. Estas substâncias apresentam comportamento particular que é explicado pela ciência coloidal e de superfície. Como na suspensão de fibras existem substratos que se comportam e apresentam dimensões coloidais, a estabilidade da suspensão deve considerar os fenômenos interfaciais que explicam o comportamento desses substratos em sistemas aquosos. Portanto, antes de descrever sobre os sistemas de retenção e drenagem, no qual é realizada a desestabilização da suspensão de fibras, é importante conhecer sobre os tópicos de ciência coloidal e as interações químicas em interfaces.

## 2.4 Dispersão coloidal

A ciência coloidal se ocupa com sistemas nos quais um, ou mais, dos componentes apresenta pelo menos uma de suas dimensões dentro do intervalo de 1 nm a 1  $\mu\text{m}$  (SHAW, 1975).

Segundo Williams (1992) o termo dispersão coloidal pode ser usado para qualquer sistema de multifases no qual envolva forças superficiais entre partículas. Para este

autor, numa dispersão coloidal podem ser identificadas duas fases: a dispersa, em que consiste de partículas que podem ser sólido, líquido ou gás; e o meio de dispersão, também conhecido como fase contínua, o qual, também, pode ser sólido, líquido ou gás. A fase dispersa e o meio de dispersão não precisa, necessariamente, estar no mesmo estado físico. Entretanto, as propriedades interfaciais entre ambas são diferentes.

As referências aos conceitos de interfase, interface e superfície em textos literários são, às vezes, empregadas sem distinção rigorosa. Segundo Rabockai (1979) interface é a superfície que separa duas fases, ou seja, apresenta duas dimensões em termos geométricos. Por outro lado, interfase é a região tridimensional onde ocorre uma transição contínua das propriedades de uma fase para as propriedades da outra.

Considerando que a suspensão de fibras apresenta material dispersos em que o tamanho dos sólidos pode variar de nanômetros até milímetros, conforme visto no tópico 2.3, então, de acordo com o conceito de Shaw (1975), a suspensão de fibras pode ser tratada como uma dispersão coloidal. Outro aspecto é que fibras, fragmentos de fibras e finos de dimensões superiores à escala coloidal atuam como superfícies macroscópicas que influenciam na mobilidade de partículas menores (WILLIAMS, 1992).

Antes de descrever sobre a aplicação dos conceitos e fundamentos da química coloidal e de superfície à fabricação do papel, é interessante conhecer a teoria e a terminologia envolvida neste assunto.

#### **2.4.1 Classificação dos sistemas coloidais**

Os materiais coloidais são classificados em duas grandes categorias, dependendo do grau de interação entre as partículas e o meio de dispersão, quais sejam (SWANSON, 2003):

- a. Colóides liofílicos – são termodinamicamente estáveis e apresentam grande interação com o meio de dispersão. Neste caso não há interface

perceptível entre a partícula coloidal e o meio, também, a superfície da partícula pode estar parcialmente dissolvida.

- b. Colóides liofóbicos – apresentam estabilidade cinética que, muitas vezes, é conhecida como estabilidade coloidal. O sistema coloidal liofóbico apresenta uma discreta interface entre o material coloidal e o meio de dispersão.

#### **2.4.2 Formação da Dupla Camada Elétrica (DCE)**

A maioria das substâncias adquire carga superficial quando são expostas a um meio polar como o caso da água. Segundo a literatura (SHAW, 1975; WILLIAMS, 1992), tanto os colóides liofóbicos quanto os liofílicos desenvolvem o potencial repulsivo pela aquisição de carga elétrica na superfície da partícula em meio aquoso.

A aquisição de carga em superfícies sólidas em meio aquoso ocorre devido à presença de grupos funcionais. Na fabricação de papel utilizando polpa Kraft branqueada de eucalipto, os grupos carboxílicos são os principais responsáveis pelo desenvolvimento de carga nas superfícies das fibras e dos finos de fibras (ZHANG, 2006 ; FARDIM; HOLMBON, 2005). Estes grupos são introduzidos no material fibroso ao longo da linha de fibra. Na polpação, podem ser introduzidos durante a degradação alcalina, a qual produz grupos carboxílicos terminais na degradação de cadeias de carboidratos, celulose e hemiceluloses, reação conhecida como reação de despolimerização terminal. Podem ser, também, introduzidos pela reação que pára a reação de despolimerização terminal. Essa reação é conhecida como reação de bloqueio (RYDHOLM, 1965). No branqueamento, os grupos carboxílicos são introduzidos nas etapas oxidativas como os estágios de dioxidação e de peroxidação (DENCE; REEVER, 1996). Podem, também, estar naturalmente presentes nas hemiceluloses (SJÖSTROM, 1993).

No processo de fabricação de papel, a natureza da carga superficial do material celulósico desempenha papel fundamental nos fenômenos que envolvem interações interfaciais: dispersão de fibras, floculação e adsorção de polieletrólitos (HUBBE, 2006; ROJAS; HUBBE, 2004). Considerando o fenômeno da adsorção de

polieletrólito, os grupos carboxílicos ionizados e sua acessibilidade é um aspecto importante nos processos de interação entre superfícies por que estes grupos constituem os sítios de adsorção para retenção de cargas inorgânicas.

O mecanismo que rege a aquisição de carga superficial em sistemas de suspensão de fibras é a ionização.

A Figura 2.18 ilustra a reação de ionização de grupos acídicos na superfície de um determinado substrato<sup>9</sup> e a Figura 2.19 ilustra uma estrutura polimérica da cadeia de celulose contendo grupos carboxílicos ligados na cadeia.

Um aspecto importante em uma dispersão aquosa que influencia na aquisição de carga elétrica da superfície da fase dispersa é a concentração de prótons de hidrogênio na dispersão o que determina o pH do meio, ou o potencial hidrogeniônico. É esperado que em valores mais baixos de pH, os grupos carboxílicos, por exemplo, se encontrem mais na forma ácida, ou seja, pouco ionizados quando comparados ao grau de ionização desses mesmos grupos em valores de pH mais elevados. O valor de pH no qual a carga elétrica total é nula é chamado de ponto isoelétrico.

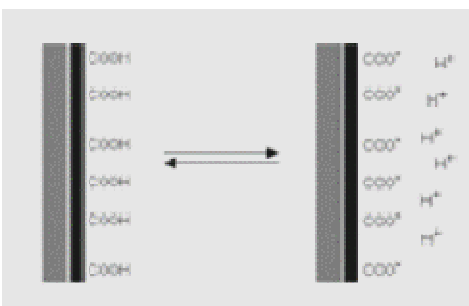


Figura 2.18 – Ionização de grupos carboxílicos.

<sup>9</sup> Adaptada de Zeta Potential - An Introduction in 30 Minutes. ZETASIZER NANO SERIES TECHNICAL. Technical Note MRK654-01, 2007. Disponível em: <http://www.nbtc.cornell.edu/facilities/downloads/Zeta%20potential%20-%20An%20introduction%20in%2030%20minutes.pdf>. Acesso em: 01 Jun. 2007.

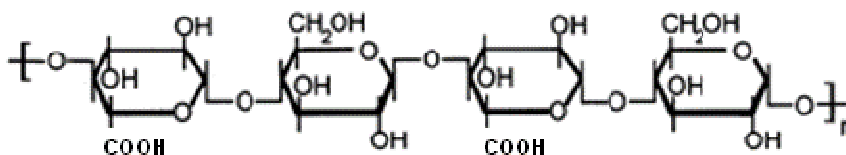


Figura 2.19 – Ilustração da estrutura polimérica da cadeia de celulose. Detalhe: presença de grupos carboxílicos e hidroxílicos.

A dupla camada elétrica (DCE) é formada devido ao fato de os sólidos suspensos, em meio líquido, se tornarem eletricamente carregados na interface sólido-líquido. As cargas desenvolvidas na superfície da partícula no meio de dispersão influenciam na distribuição de íons presentes nas proximidades, repelindo os íons de mesma carga (co-íons) e atraindo os íons de carga oposta (contra-íons) que se estende a uma distância finita na fase líquida a partir da superfície do sólido. A disposição desses íons em torno da superfície carregada no meio de dispersão, associada ao efeito da movimentação térmica, conduz a formação DCE.

Helmholtz em 1897; Gouy em 1910; Chapman em 1917; Debye e Huckel em 1923, e Stern em 1924 propuseram modelos para explicar a dupla camada elétrica (SHAW, 1975; WILLIAMS, 1992; HUNTER, 1993). O modelo atualmente aceito combina as diversas teorias apresentadas por esses pesquisadores com o objetivo de explicar os fenômenos que ocorrem na superfície de uma partícula eletricamente carregada quando imersa em um meio polar. O modelo divide a dupla camada elétrica em regiões.

#### 2.4.2.1 Camada rígida

A camada rígida descrita por Helmholtz, conforme esquema da Figura 2.20 adaptada de Shaw (1975), apresenta íons de cargas opostas adsorvidos na superfície carregada. Nessa camada, os íons permanecem fortemente adsorvidos na superfície através de forças eletrostáticas e de van der Waals, mesmo com a existência de movimentação térmica.

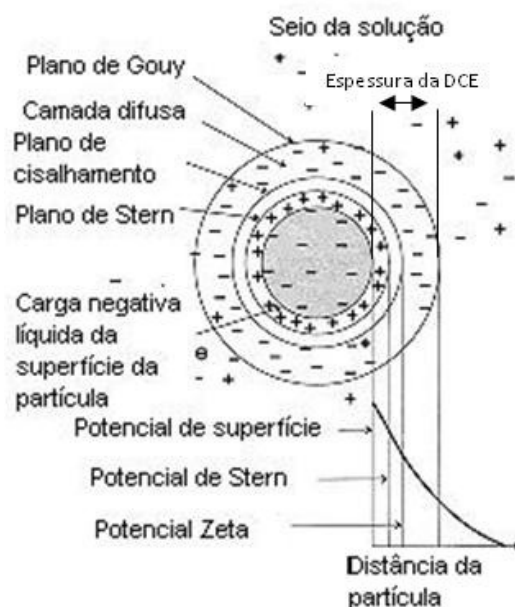


Figura 2.20 – Distribuição dos potenciais elétricos ao redor de uma partícula eletricamente carregada.

Vale destacar na Figura 2.20 algumas posições importantes na superfície da partícula carregada como os potenciais elétricos, potencial de superfície ( $\Psi_0$ ), potencial de Stern ( $\omega$ ) e o potencial zeta, este também conhecido como potencial de cisalhamento ( $\zeta$ ), e a espessura da dupla camada elétrica ( $1/\kappa$ ), esta também conhecida como comprimento de Debye, a qual compreende entre a superfície da partícula e o plano de Gouy (Figura 2.20).

#### 2.4.2.2 Camada difusa

A camada difusa, descrita por Gouy e Chapman, apresenta espessura variável e é influenciada por interações eletrostáticas e correntes térmicas (Figura 2.20). Nesta camada seus íons se encontram livres para se moverem no meio.

A Figura 2.21, conforme King (1975), ilustra a dupla camada elétrica desenvolvida na superfície do material fibroso no meio de dispersão aquoso. Na fase líquida, as



cargas previnem que as partículas sólidas se aproximem uma das outras devido às forças repulsivas, conferido estabilidade à suspensão de fibras. Por outro lado, se as forças repulsivas forem baixas, a ponto de as partículas se situarem muito próximas, as forças atrativas de van der Waals irão predominar fazendo com que as partículas sejam agregadas. Portanto, o grau de separação entre as partículas é função da espessura da camada difusa (KING, 1975).

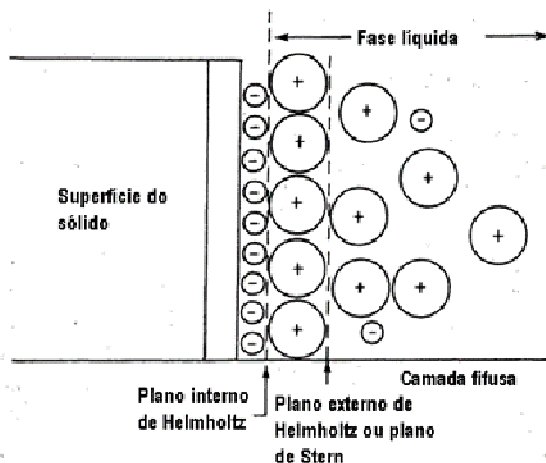


Figura 2.21– Ilustração da dupla camada elétrica da superfície do material fibroso.

### 2.4.3 Teoria DLVO

Conforme visto no tópico anterior, o fato de os substratos da suspensão de fibras desenvolverem carga elétrica negativa em meio aquoso, atraindo íons de carga oposta, leva a formação da dupla camada elétrica, constituída de uma superfície carregada e um meio polar onde se distribuem íons de carga oposta.

A teoria DLVO (*Derjaguin-Landau e Verwey-Overbeek*) é aplicada ao estudo da estabilidade de sóis liofóbicos, nos quais também pode ser considerada a suspensão de fibras em meio aquoso. Esta teoria assume que a superfície da fibra é plana e eletricamente carregada em meio aquoso (FARDIM, 2002a e 2002b).

A Figura 2.22, adaptada de Swanson (2003), apresenta o comportamento da energia potencial entre duas partículas em relação à distância, o qual é explicado pela teoria DLVO.

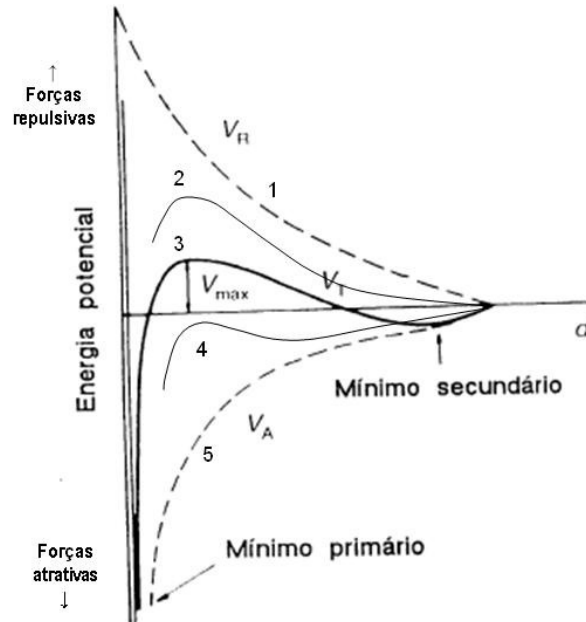


Figura 2.22 – Energia potencial entre duas partículas.

De acordo com a teoria DLVO, a energia potencial de interação total das partículas é obtida pelo somatório das forças de atração ( $V_A$ ) e das forças de repulsão ( $V_R$ ), originadas das DCE's ao redor das partículas, cuja intensidade depende do potencial de superfície e da distribuição dos contra-íons em que se encontra o meio de dispersão. Esse somatório dá origem à curva força, ou energia potencial, em relação à distância ( $d$ ) entre as superfícies de duas partículas. De acordo com a Figura 2.22, curva 3, podem ser identificadas duas regiões nas quais pode ocorrer agregação de partículas, uma mais próxima da superfície da partícula chamada de mínimo primário; e outra mais distante da superfície, conhecida como mínimo secundário. Em ambas as regiões, as forças atrativas estão presentes em maior intensidade quando comparadas às forças repulsivas. A curva de energia total mostra que, quando duas partículas se aproximam, a energia passa, inicialmente, pelo ponto de mínimo secundário. Neste ponto, as partículas estão unidas, porém separadas por uma película de líquido. As partículas se aproximam mais, até que seja alcançado

valor máximo de energia ( $V_{m\acute{a}x.}$ ), correspondendo à energia de repulsão máxima, ou energia de barreira. Para distâncias inferiores a este valor, as partículas se atraem e a coagulação ocorre no mínimo primário. Neste ponto, o sistema se encontra termodinamicamente estável.

A forma como se apresenta essa curva possibilita inferir sobre a tendência à agregação dessas partículas as quais compõem um determinado sistema, ou seja, sobre a estabilidade da suspensão coloidal ou sobre a estabilidade da suspensão de fibras.

Quando as partículas apresentam um tempo de estabilidade longo, estas partículas certamente possuem maior energia de repulsão entre as mesmas quando comparada à energia de atração. Isto pode ser representado pela curva 1 da Figura 2.22. A energia de repulsão é uma função exponencial da distância que separa as partículas, com alcance da ordem da espessura da dupla camada elétrica.

Por outro lado, quando as forças atrativas de van der Waals são mais significativas do que a energia repulsiva, curva 5 da Figura 2.22, o sistema tende a instabilidade, estado em que ocorre a agregação das partículas coloidais.

Pode-se observar ainda na Figura 2.22 que, quando a contribuição das forças repulsivas é elevada (curva 2), a curva apresenta um máximo de energia que representa a energia de barreira à agregação das partículas coloidais. Entretanto, quando essa contribuição for menos significativa, não existirá quase que nenhuma barreira à agregação das partículas o que na Figura 2.22 pode ser representada pela curva 4, por exemplo.

Outra característica importante desse balanço de forças é que a máxima energia de barreira à agregação entre partículas coloidais ocorre a distâncias muito pequenas e intermediárias às distâncias com tendência à instabilidade, ou seja, distâncias inferiores e superiores à faixa de distância que compreende a barreira de repulsão.

A energia de barreira à agregação das partículas coloidais pode ser reduzida pelo aumento de temperatura e, ou, pela presença de elevados níveis de forças hidrodinâmicas e de cisalhamento inerentes ao sistema. Para o caso do sistema de fabricação de papel, este fato é bastante relevante, pois a suspensão de fibras está

constantemente sendo submetida a esses tipos de forças desde a etapa de preparo de massa até a formação da folha. Nessas operações, a energia cinética das partículas é aumentada podendo ultrapassar a barreira repulsiva levando à agregação. Certamente, no caso do sistema de fabricação de papel, a energia cinética das partículas coloidais adquirida a partir dessas fontes contribui em maior proporção quando comparada a agitação natural das partículas coloidais devido ao movimento Browniano, o qual também proporciona colisões entre partículas.

Embora o aumento da temperatura e a existência de forças hidrodinâmicas e de cisalhamento favoreçam a agregação das partículas coloidais, excesso dessas forças poderá causar a desagregação das partículas aglomeradas, ou seja, a defloculação. Às vezes, a defloculação é bem vista considerando a qualidade de formação da folha.

As curvas 2 e 3 da Figura 2.22 mostram um mínimo secundário a distâncias relativamente elevadas entre partículas. Estas distâncias estão na ordem de 200 Å (SWANSON, 2003). Neste ponto ocorre instabilidade levando a floculação das partículas, porém, este tipo de floculação é facilmente reversível à estabilidade. Por outro lado, se ocorrer na região de mínimo primário, a instabilidade será irreversível.

A camada difusa da partícula pode ser afetada por parâmetros relacionados ao meio de dispersão como concentração de eletrólitos, bem como tamanho e valência dos mesmos, densidade de carga e pH do meio. Quanto maior a concentração de eletrólitos na fase líquida, maior a quantidade de íons disponíveis para neutralizar a carga da superfície da partícula reduzindo assim o efeito das forças repulsivas. Nesse caso, haverá predominância das forças atrativas. O tamanho e a densidade de carga dos eletrólitos, contra-íons, também são parâmetros que afetam a estabilidade da dispersão coloidal. Quanto maior a valência do contra-íon, menor será a quantidade necessária desse íon para neutralizar a carga da superfície.

Igualmente, variações de pH, para a mesma concentração de eletrólitos do meio, podem afetar a espessura da DCE pela alteração do grau de ionização dos grupos funcionais presentes na superfície do material fibroso.

## 2.5 Interações interfaciais

De forma geral, as ligações químicas entre átomos podem ser divididas em: covalente, dativa, iônica, metálica, por ligação de hidrogênio e forças de van der Waals. As quatro primeiras ocorrem entre átomos de uma mesma molécula (ligação intramolecular), enquanto que as duas últimas são comuns entre átomos de moléculas distintas (ligação intermolecular).

Em relação à química da parte úmida, é muito difícil ocorrer reações químicas diretas entre os substratos e os aditivos. Por outro lado, interações físico-químicas entre as superfícies desses substratos e o agente de retenção, são mais frequentes (BLANCO; NEGRO; TIJIRO, 2001). Segundo estes autores, as forças de interação mais comuns presentes nessa etapa do processo são as eletrostáticas, as forças de van der Waals e as interações por ligação de hidrogênio. Essas interações são consequência direta das propriedades de superfície dos substratos e do sistema coloidal como um todo.

A estabilidade da suspensão de fibras é dependente das interações interfaciais que possam ocorrer entre os substratos que compõem essa suspensão. A seguir, descrição das forças de interação segundo Galembek e Gandur (2006)<sup>10</sup>.

### 2.5.1 Forças eletrostáticas

Forças eletrostáticas, ou forças de Coulomb, são forças que surgem da interação entre átomos ou moléculas eletricamente carregados por cargas de sinais opostos. É uma das maiores forças de interação entre átomos e, ou, moléculas e são importantes para a fabricação de papel. A energia potencial da interação ( $\Phi^{EI}$ ) resultante da interação eletrostática é dada pela Equação 2.5,

$$\Phi^{EI} = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon r}$$

**Equação 2.5**

<sup>10</sup> GALEMBERK, F.; GANDUR, M.C. Cientistas explicam o fenômeno da adesão. Disponível em: <[http://www.quimica.com.br/revista/qd393/adesivos\\_tec1.htm](http://www.quimica.com.br/revista/qd393/adesivos_tec1.htm)>. Acesso em: 02.mai.2006.

Em que,  $q_i$  é a carga dos átomos ou molécula,  $\epsilon$  é a constante dielétrica do meio e  $r$  é a distância que separa os átomos ou moléculas.

### 2.5.2 Forças de van der Waals

As forças de van der Waals também são essenciais para o processo de fabricação de papel desde que são forças atrativas responsáveis pela interação entre partículas.

A equação de van der Waals (Equação 2.6), consiste em uma das tentativas de descrever gases não ideais, a qual esta descrita abaixo:

$$\left( P + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - bn) = nRT \quad \text{Equação 2.6}$$

Em que,  $P$  é a pressão,  $V$  é o volume,  $n$  é o número de moles,  $R$  é a constante dos gases,  $T$  é a temperatura absoluta e “a” e “b” constantes de van der Waals.

Essas interações que provocam desvio da lei dos gases ideais são conhecidas como forças de van der Waals. Para entendê-las melhor é importante conhecer sobre os tópicos: eletronegatividade, polaridade e momento de dipolo.

#### 2.5.2.1 Eletronegatividade

A eletronegatividade está relacionada com as diferentes afinidades dos átomos pelos elétrons em uma ligação, dando origem à polaridade na molécula.

De forma simples, quando a distribuição das cargas, em moléculas com dois ou mais átomos, é desigual, há tendência de formação de um centro de carga positiva e

outro centro de carga negativa. Neste caso, a molécula é dipolar ou apresenta momento de dipolo. A propriedade momento de dipolo possui consequências importantes no que diz respeito à interações entre átomos intra e intermoleculares.

Os momentos de dipolo são a medida da fração de caráter iônico em uma ligação. Em uma molécula, quando a ligação formada é puramente iônica, isso significa que o par de elétrons está em um dos átomos e a fração de caráter iônico da molécula resultante é um.

As interações que ocorrem entre dipolos determinam o tipo de força existente entre átomos e, ou, moléculas. As forças atrativas de van der Waals podem ser consideradas como o somatório das seguintes interações:

### 2.5.2.2 Interação dipolo-dipolo

A eletronegatividade diferenciada dos átomos que compõem uma molécula, conforme já visto anteriormente, pode fazer com que esta molécula apresente cargas virtuais em função de uma distribuição desuniforme dos elétrons.

A interação dipolo-dipolo, ou forças de Keesom, surge quando a extremidade positiva de uma molécula polar está direcionada para a extremidade negativa de outra molécula também polar.

As forças de interação de dipolo-dipolo são tipicamente mais fracas do que as ligações covalentes ou as iônicas e decrescem rapidamente com o aumento da distância entre os dipolos.

A energia potencial de interação entre dois dipolos ( $\Phi^P$ ) neste caso é dada pela Equação 2.7,

$$\Phi^P = \frac{\mu_1 \mu_2}{r^3} (2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos[\phi_1 - \phi_2]) \quad \text{Equação 2.7}$$

Em que,  $\mu_i$  representa o momento de dipolo da molécula "i",  $r$  é a distância que separa os centros dos dipolos,  $\theta_i$  representa o ângulo de orientação entre os dipolos "i".

As interações por ligações de hidrogênio são consideradas um caso particular de interações dipolo-dipolo e contêm um átomo de hidrogênio ligado a um átomo mais eletronegativo, como o caso típico do oxigênio e do nitrogênio. A energia potencial de interação dessas ligações pode variar de 2 a 10 cal/mol, sendo maior do que a energia potencial obtida através de forças de van der Waals.

O tamanho pequeno do átomo de hidrogênio em relação aos outros átomos mais eletronegativos se torna um aspecto que diferencia as interações por ligações de hidrogênio das interações dipolo-dipolo com outros átomos. As distâncias intermoleculares de interações por ligações de hidrogênio são de, aproximadamente, 2 a 3 Å, enquanto que para as interações dipolo-dipolo normais esta distância gira em torno de 3,5 a 4,5 Å.

A ligação de hidrogênio é um tipo de interação que pode ocorrer no processo de fabricação de papel visto que nas superfícies dos substratos celulósicos estão presentes grupos funcionais como hidroxílicos e, principalmente, carboxílicos, potenciais formadores desse tipo de ligação na forma não ionizada.

Na suspensão de fibras, durante a fabricação de papel, os sítios hidrofílicos acessíveis, existentes nas moléculas de celulose e hemiceluloses, rapidamente fazem ligações de hidrogênio com as moléculas de água em sua volta. No processo inverso, para remoção da água remanescente da fibra durante a etapa de secagem, é necessária grande quantidade de energia térmica, normalmente em forma de vapor. Nesse caso, as ligações por ligações de hidrogênio entre moléculas de água e entre moléculas de água e cadeias de carboidratos, celulose principalmente, dão lugar a moléculas de celulose ligada por ligações de hidrogênio através de uma camada de moléculas de água. Nesta fase, o teor de umidade do papel já se encontra muito baixo.



### 2.5.2.3 Interação dipolo-dipolo induzido

O dipolo induzido ocorre quando moléculas com distribuição uniforme da nuvem de elétrons são polarizadas por dipolos de outras moléculas, resultando numa interação dipolo-dipolo induzido ou força de Debye.

A energia potencial de interação ( $\Phi^I$ ) entre dipolo e dipolo induzido é dada pela Equação 2.8,

$$\Phi^I = -\frac{\mu_1^2 \alpha_2 + \mu_2^2 \alpha_1}{r^6} \quad \text{Equação 2.8}$$

Em que,  $\alpha_i$  é a polarizabilidade da molécula “i”,  $\mu_i$  é o momento de dipolo da molécula “i”,  $r$  é a distância que separa os centros dos dipolos.

### 2.5.2.4 Forças de London ou de dispersão

Dos três tipos de forças de interação, as forças de London ou de dispersão são consideradas as mais importantes para os processos de floculação, pois, embora se trate de forças atrativas fracas quando é considerada a atuação de um átomo ou uma molécula de forma individual, o efeito torna-se maior quando se consideram todos os átomos e moléculas do sistema (BLANCO; NEGRO; TIJIRO, 2001).

Neste tipo de interação, as moléculas exercem forças umas sobre as outras mesmo sem apresentar momento de dipolo. Trata-se da força de atração mais comum e é encontrada em, praticamente, todos os materiais. Estas forças surgem da formação de dipolos instantâneos, provocando a formação de dipolos induzidos, também, instantâneos. Isto porque, momentaneamente, a distribuição de elétrons nas camadas pode estar assimétrica, desenvolvendo, temporariamente, carga dipolar, afetando a distribuição da nuvem eletrônica do átomo vizinho. A atração interatômica resultante é relativamente fraca e de vida curta, porém, muito significativa em átomos de grandes dimensões.

A energia potencial dessa interação ( $\Phi^p$ ), para átomos ou moléculas similares, é dada pela Equação 2.9.

$$\Phi^p = -\frac{3}{4} \left( \frac{\alpha_1^2 C_1}{r^6} \right) \approx -\frac{3}{4} \left( \frac{\alpha_1^2 I_1}{r^6} \right) \quad \text{Equação 2.9}$$

Para átomos ou moléculas não similares, a energia potencial ( $\Phi_{12}^p$ ) é dada pela Equação 2.10.

$$\Phi_{12}^p = -\frac{3}{4} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r_{12}^6} \left( \frac{2C_1 C_2}{C_1 + C_2} \right) \approx -\frac{3}{4} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r_{12}^6} \left( \frac{2I_1 I_2}{I_1 + I_2} \right) \quad \text{Equação 2.10}$$

Em que,  $\alpha_i$  é a polarizabilidade da molécula "i",  $C_i$  são as constantes moleculares que podem ser aproximadas por  $I_i$  que são os potenciais de ionização dos átomos ou moléculas.

As forças atrativas atuam até uma certa distância interatômica ou intermolecular. A medida em que a distância vai diminuindo, passa por um ponto de máximo de forças atrativas, e há uma redução dessas forças até o ponto em que passam a atuar as forças repulsivas. Esse ponto, a uma distância interatômica ou intermolecular muito pequena, há sobreposição das camadas de elétrons. Para longas distâncias, as forças de interação, ou energia, são nulas. Explicação mais bem detalhada sobre o diagrama força-distância, teoria de DLVO, pode ser vista no tópico 2.4.3.

A energia potencial repulsiva, originada da sobreposição da camada externa de elétrons, para muitas moléculas, é proporcional ao inverso da distância entre moléculas, ou átomos, elevada a décima segunda potência.

A energia potencial resultante entre moléculas ( $E_p$ ), descrita pela equação de Lennard-Jones, é dada pela soma dos potenciais repulsivos e atrativos (Equação 2.11):

$$E_p = \frac{1}{r^{12}} - \frac{1}{r^6} \quad \text{Equação 2.11}$$

Em que,  $r$  é a distância entre átomos ou moléculas.

Embora as ligações covalentes e iônicas proporcionem energias de interação intermoleculares maiores quando comparadas às forças de van der Waals, estas atuam a uma distância maior, por isso, sendo conhecidas como forças de longo alcance e de grande importância para o estudo da química da parte úmida da fabricação do papel.

## 2.6 Retenção e drenagem

O termo retenção refere-se, basicamente, à fixação de partículas de pequenas dimensões, presentes na suspensão, em elementos com dimensões maiores como as fibras e os seus fragmentos. As partículas não fixadas através da adição de agentes químicos e nem retidas mecanicamente passam através da manta aumentando a concentração de sólidos secos da água branca. A concentração destes sólidos e as concentrações das substâncias dissolvidas e coloidais influenciam no grau de recirculação de água do sistema e na eficiência e custo operacional do processo. Geralmente, menores concentrações dessas substâncias são desejáveis. A Figura 2.23 apresenta, em forma de ilustração adaptada de Rodrigues (2007)<sup>11</sup>, a comparação entre os tamanhos dos constituintes da suspensão e a dimensão de uma abertura da tela formadora.

A água presente na suspensão pode se encontrar de três maneiras distintas: na forma livre, a qual pode ser removida de forma mecânica e está presente envolvendo os substratos e no interior dos elementos celulares; na forma adsorvida, a qual só é removida através do aquecimento da folha; e a água de constituição, a qual faz parte da composição química das fibras, principalmente, e não é removida com as etapas normais da fabricação de papel. O termo drenagem refere-se à remoção de água livre da folha formada inicialmente através de gravidade seguida de vácuo. A drenagem, a qual está relacionada com a habilidade de a manta ser

---

<sup>11</sup> RODRIGUES, P. Apresentação cedida durante visita à empresa EKA Chemical. Sistema Compozil Select de Retenção e Drenagem. EKA Chemicals, Jundiaí, Fevereiro de 2007.

desaguada, é o principal aspecto que influencia a produtividade de uma fábrica de papel, pois a eficiência de remoção de água da manta durante a formação da folha determina a velocidade de operação da máquina de papel, sendo esta diretamente proporcional à taxa de produção.

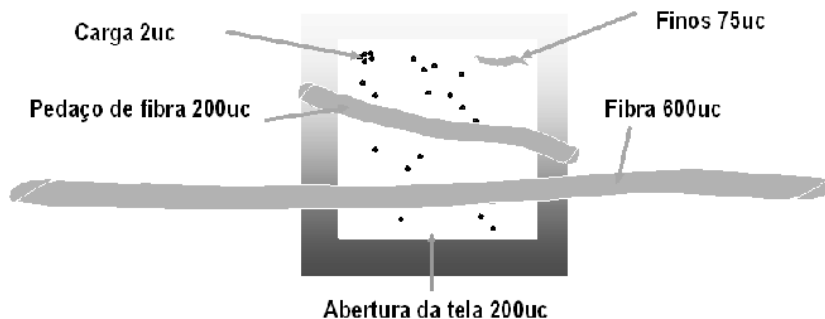


Figura 2.23 – Comparação entre os tamanhos dos substratos presentes na suspensão de fibras e as dimensões de uma abertura da tela formadora (uc corresponde à unidade de comprimento).

Na fabricação de papel, os processos de retenção de partículas e o de drenagem se comportam de forma inversa. Normalmente, a otimização dos dois processos é a alternativa perseguida pelos fabricantes. Programas que aumentam a eficiência dos dois processos, simultaneamente, têm sido desenvolvidos.

A retenção de finos pode ocorrer de duas maneiras: mecânica ou química. Na primeira, a manta formada pelos elementos de dimensões maiores funciona como um filtro para retenção dos elementos de dimensões menores. A retenção mecânica desses elementos pode não ser tão eficiente quando há a associação das duas: química seguida da retenção mecânica. Portanto, é comum proceder, antes da etapa de formação, a agregação e, ou, adsorção de partículas sólidas de dimensões reduzidas, a retenção. Desta forma, os agregados da coagulação e, ou, as partículas fixadas por adsorção serão mais facilmente retidos na mesa plana por apresentarem dimensões superiores do que quando de forma individualizada. Os agentes químicos responsáveis pela coagulação de substâncias coloidais e dissolvidas são os polímeros de baixo peso molecular e elevada densidade de carga, e os

responsáveis pela adsorção química interfacial, são os polieletrólitos. Normalmente, a associação conjunta destes agentes, juntamente com o uso de micropartículas, é empregada na retenção das mesmas constituindo um programa de retenção e drenagem.

Conforme visto anteriormente, os agentes de retenção quando adicionados à suspensão de fibras têm como principal função a fixação de partículas de tamanhos micrométricos em superfícies de substratos com dimensões maiores, como é o caso das fibras. Com isso, essas partículas seguem com a folha de papel formada, melhorando a qualidade da água branca quanto ao teor de sólidos, podendo esta ser recirculada em maiores proporções.

Existem na literatura sobre o assunto diferentes terminologias relacionadas ao processo de retenção considerando partículas sólidas e substâncias coloidais e dissolvidas. Algumas delas são: retenção, floculação, coagulação, complexação e agregação. Para ficar mais bem esclarecido, neste trabalho e no setor industrial o termo floculação, historicamente, tanto pode estar relacionado ao processo de agregação de partículas sólidas com a utilização de polieletrólitos, floculação química, quanto pode estar relacionado ao processo de floculação mecânica, quando as fibras formam naturalmente flocos macroscópicos sem a utilização de agentes químicos (SWANSON, 2003). Teoricamente, a floculação é um processo reversível. Por outro lado, a coagulação está relacionada ao processo de agregação de substâncias dissolvidas e, ou, coloidais, que ocorre com o auxílio de agentes coagulantes, os eletrólitos ou polímeros sintéticos de alta densidade de carga e baixo peso molecular. Tanto o processo de agregação de partículas sólidas quanto o processo de agregação de substâncias dissolvidas e coloidais influenciam na eficiência do processo de retenção na mesa plana. O processo de agregação de substâncias dissolvidas ou coloidais ocorre através de reações de neutralização ou, como também são conhecidas, reações de complexação, em que há uma agregação dessas substâncias formando estruturas maiores. Tanto o processo de adsorção de cargas inorgânicas quanto o de agregação de substâncias dissolvidas e coloidais contribuem com a eficiência retenção do sistema.

Também em relação à nomenclatura, existe na literatura, distinção entre a retenção de material na mesa plana e a retenção total do sistema. A primeira, também

conhecida como retenção de primeiro passo, consiste na razão percentual entre os sólidos retidos sobre a mesa plana e os sólidos na caixa de entrada. Por outro lado, a retenção total é definida como a razão percentual entre o peso do papel deixando a máquina e o peso de toda matéria prima empregada, expresso em percentagem (SWANSON, 2003).

Considerando partículas sólidas, a retenção de cargas minerais e de finos depende de vários aspectos relacionados a estas micropartículas, como: densidade de carga superficial, hidrofobicidade, tamanho e forma das partículas e também (ROJAS; NEUMAN, 1999) de aspectos relacionados às características do agente de retenção como densidade de carga e peso molecular. Dentre outros aspectos, a eficiência de retenção de carga mineral é muito importante, pois, a presença de substâncias coloidais e dissolvidas no sistema pode modificar as características superficiais dessas cargas. Portanto, é de se esperar que os sítios carregados superficiais disponíveis das partículas de finos e de cargas minerais originadas da água branca se apresentem diferentes quando comparadas àquelas que estão entrando no processo pela primeira vez.

Anteriormente, quando ainda se produzia papel com máquinas de baixa velocidade, a retenção de partículas era realizada com eletrólitos à base de alumínio, os quais atuavam neutralizando as cargas superficiais das partículas em suspensão com conseqüente agregação das mesmas. Posteriormente, com o avanço tecnológico das máquinas de papel em que houve aumento de sua velocidade, a demanda por agentes de retenção mais eficientes também se elevou. Dessa forma, surgiram os polieletrólitos sintéticos que atuam individualmente ou de forma combinada nos chamados programas de retenção e drenagem. Os principais mecanismos descritos na literatura para suspensão de fibras utilizando polímeros catiônicos são o tipo “*patch*” (mosaico) ou através de formação de pontes de fixação entre substratos. Os polieletrólitos podem atuar ainda de forma combinada em que se utilizam polieletrólitos catiônico e aniônico, aplicados em seqüência, variando dosagem, peso molecular e densidade de carga, para agregação de partículas e, conseqüentemente, retenção das mesmas.

Em programas de retenção e drenagem mais recentes se utilizam polieletrólitos associados com micro e nano partículas, os quais contribuem com a modificação

das características físicas dos flocos em relação aos programas anteriores, alcançando melhores resultados tanto para a retenção quanto para a drenagem. Outros programas que vêm sendo bastante estudados são os baseados na utilização de polieletrólito neutro associado à resinas fenólicas. Esse sistema retém partículas de pequenas dimensões formando redes através de ligações de hidrogênio. O polieletrólito mais utilizado com esta finalidade é o óxido de polietileno (PEO). Este sistema é mais utilizado em plantas em que a água branca apresenta alto teor de lixo aniônico como é o caso da fabricação de papel reciclado.

### **2.6.1 Mecanismos de agregação de partículas**

A seguir são descritos os principais mecanismos de agregação de partículas que podem ser utilizados nos sistemas de retenção em fabricação de papel.

#### **2.6.1.1 Floculação de fibras**

Antes de descrever sobre a agregação de partículas utilizando agentes de retenção, alguns comentários sobre a agregação mecânica de fibras serão feitos.

Existem dois tipos de floculação numa suspensão de fibras: a mecânica em que as fibras naturalmente se enovelam formando agregados macroscópicos; e a floculação química, quando o agregado é formado a partir da adição de um polieletrólito (SWANSON, 2003). De maneira geral, as fibras apresentam uma tendência natural em se agregarem mecanicamente quando em suspensão aquosa, formando flocos estáveis visíveis a olho nu, mesmo com a baixa consistência que é utilizada no preparo da suspensão de fibras e com a carga superficial negativa que adquirem. Para Blanco; Negro e Tijiro (2001), o comprimento das fibras e a flexibilidade das mesmas são vistos como os principais responsáveis pela ocorrência desse tipo de floculação. Por outro lado, Swanson, 2003, além de considerar os dois fatores anteriores, enumera o tipo de polpa; a temperatura e a viscosidade do meio de dispersão; o tipo e a intensidade da refinação; a consistência da suspensão; as

condições de turbulência da formação da folha; a presença de íons, especialmente, os polivalentes; a presença de material floculante, como alumínio e pigmentos, etc; e a presença de cola e de polieletrólito, como fatores que afetam o grau de floculação das fibras. Swanson (2003) acredita que os aspectos coloidais não tenham efeito significativo sobre a tendência de as fibras formarem flocos. Para este autor, os flocos, aparentemente, se formam durante o movimento das fibras, uma em relação às outras, como consequência da turbulência. Esta turbulência promove: (a) o contato entre as fibras; (b) o entrelaçamento entre elas, podendo ocorrer adesão entre suas superfícies; e (c) a defloculação, a depender da intensidade da turbulência. Um elevado grau de floculação das fibras, quando da formação da folha na mesa plana, conduz a formação de papel com baixa qualidade e, portanto, baixa uniformidade no papel acabado.

Sob o ponto de vista do número de tipos de substratos presentes no floco, a floculação pode ser homogênea, a qual apresenta um tipo de substrato, p.ex., apenas fibras; ou heterogênea, a qual apresenta mais de um tipo de substrato, p.ex., fibras, finos e cargas. Considerando a melhoria na eficiência de retenção, a floculação heterogênea é mais favorável.

Os flocos macroscópicos apresentam influência significativa nas características de formação da folha de papel. Já os flocos microscópicos, resultado da atuação do polieletrólito, influenciam nas propriedades ópticas e na porosidade da folha.

#### **2.6.1.2 Sistemas de retenção de micropartículas**

Conforme visto anteriormente, os substratos fibras, fragmentos de fibras e de finos e as cargas apresentam carga negativa em suas superfícies quando em suspensão aquosa. Estas cargas por sua vez, atraem íons positivos do meio de dispersão. Isto gera um valor de potencial zeta líquido que determina a magnitude das forças repulsivas existentes. Por outro lado, também existirão momentos de dipolo flutuantes que geram as forças atrativas de van der Waals, uma das principais responsáveis pela agregação de partículas (tópico 2.5.2.4). Dessa forma, a desestabilização de uma suspensão pode ser realizada de duas maneiras:



reduzindo as forças repulsivas e aumentando as forças atrativas (BLANCO; NEGRO; TIJIRO, 2001). Entretanto, além das ligações por forças eletrostáticas e de van der Waals, Norell; Johansson e Persson (1999) consideram as interações por ligações de hidrogênio, as hidrofóbicas e as ligações covalentes, como interações que podem causar agregação entre os substratos em uma suspensão de fibras, embora estes autores considerem os sistemas em que ocorrem as interações eletrostáticas e por ligações de hidrogênio os mais comuns.

Em linhas gerais, o mecanismo de agregação de partículas será dependente da natureza química e física dessas partículas, do tipo de aditivo utilizado e das forças de cisalhamento presentes no sistema. Portanto, alterações na dupla camada elétrica (DCE), as quais causam instabilidade pela redução das forças repulsivas, e a utilização de aditivos, que mantêm as partículas agregadas, promovem a instabilidade da suspensão, desde que a intensidade das forças de cisalhamento não ultrapasse as forças de ligações entre partículas em cada agregado.

Os principais mecanismos de agregação de partículas apresentados na literatura podem ser, basicamente, divididos em simples e complexos (DOIRON, 1998). Estão incluídos no mecanismo de agregação simples, a compressão da dupla camada elétrica, a neutralização de cargas, a atração eletrostática ou heterofloculação e os modelos que utilizam um tipo de polímero como o *patch*, ou mosaico, e o por ponte. Por outro lado, os mecanismos de agregação complexos envolvem a combinação entre diferentes agentes de agregação, normalmente dois ou três, como polímeros ou polímeros associados com outras substâncias ou com partículas coloidais.

#### **2.6.1.2.1 Compressão da Dupla Camada Elétrica**

A agregação de partículas coloidais pode ocorrer quando há elevação da força iônica do meio devido, principalmente, à presença de sais inorgânicos monovalentes e divalentes, como cloreto de sódio e de cálcio, respectivamente. Com o aumento da força iônica, a concentração de cátions na solução também se torna mais elevada, conseqüentemente, a espessura da dupla camada elétrica (DCE) é reduzida. Neste caso, as partículas se movimentam umas mais próximas das outras ao ponto em

que passam a atuarem as forças atrativas de van der Waals, levando à desestabilização da dispersão coloidal e a agregação de partículas. Nesse caso, a influência da força iônica do meio é maior na redução da espessura da DCE do que na redução do valor do potencial eletrocinético do sistema.

Na Figura 2.24, adaptada de Jafelicci Jr.<sup>12</sup>, está ilustrado um exemplo da compressão da DCE de uma partícula coloidal, em que há redução da espessura da DCE de  $E_1$  para  $E_2$  e do potencial eletrocinético de  $\zeta_1$  para  $\zeta_2$  em razão do aumento da concentração de eletrólitos de  $C_1$  para  $C_2$ . Os íons divalentes comprimem mais a DCE do que os íons monovalentes.

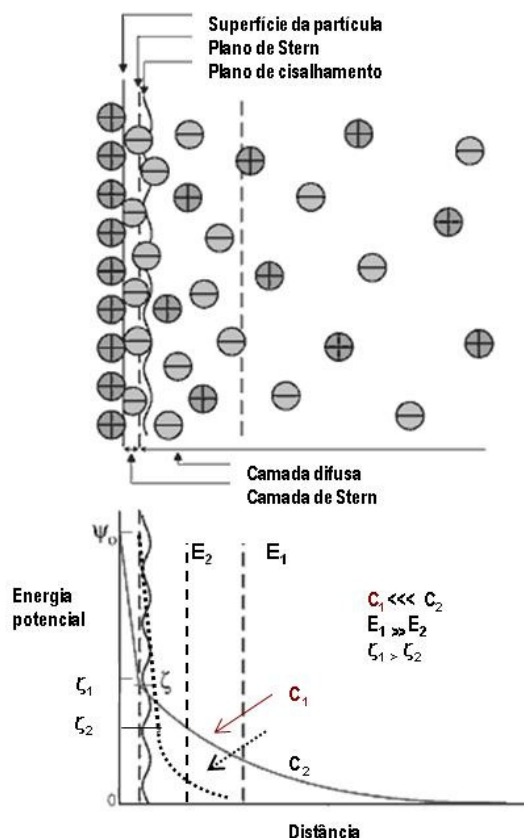


Figura 2.24 - Compressão da dupla camada elétrica.

<sup>12</sup> Adaptada de Jafelicci Jr, M. Introdução à Química de Colóides e Superfícies. Disponível em: <<http://www.iq.unesp.br/flotacao/MODULO1/aula3/aula3.htm>>. Acesso em: 01.nov.2005.

### 2.6.1.2.2 Neutralização de carga

As forças eletrostáticas da dupla camada elétrica das partículas coloidais apresentam longo alcance, especialmente quando a força iônica é baixa. Por outro lado, a estabilidade destas partículas é sensível à adição de pequenas quantidades de eletrólitos de carga oposta, os contra-íons, que levam à agregação das mesmas. Os eletrólitos comprimem a DCE reduzindo a barreira repulsiva o suficiente a ponto de as forças atrativas de van der Waals passarem a ser predominantes.

A neutralização de carga ocorre quando há adsorção de íons de carga oposta na superfície das partículas. Neste caso, as partículas se movimentam com menor velocidade e a redução do zeta potencial acontecerá de forma considerável devido à redução do potencial de barreira, permitindo que haja atuação das forças de van der Waals com desestabilização do sistema coloidal e agregação das partículas.

Este tipo de mecanismo apresenta um máximo de agregação à medida que o aditivo é adicionado. Aumentando a adição do agente além do ponto isoelétrico, os componentes da suspensão tendem a se redispersarem. Nesse ponto é criada uma nova energia de barreira repulsiva, agora com ionicidade oposta à anterior. Os agentes de agregação que atuam dessa forma, geralmente apresentam baixo peso molecular e elevada carga iônica. Embora, para uma mesma força iônica, a eficiência de agregação aumenta com a redução do potencial de cisalhamento, não é comum em sistemas atuais de retenção e drenagem de fabricação de papel, mantê-lo próximo ao ponto isoelétrico.

O tamanho e a valência do contra-íon em solução são dois fatores importantes que afetam a intensidade das forças repulsivas da dupla camada elétrica das partículas do sistema. Quanto maior a valência maior a redução do potencial de cisalhamento do sistema para uma dada força iônica.

A Figura 2.25, adaptada de Swanson (2003), mostra o efeito da carga do contra-íon no potencial eletrocinético da partícula sólida em meio líquido. De acordo com esta figura, quanto maior a valência do contra-íon menor a concentração necessária para neutralizar a carga da superfície do sólido e causar a neutralização do sistema. Este fato está de acordo com a regra de Schulze-Hardy, a qual prediz que a concentração

requerida para desestabilizar uma suspensão coloidal diminui com o inverso da valência à sexta potência (SHAW, 1975).

O valor do pH do meio de dispersão também influencia no grau de ionização dos eletrólitos e, portanto, no grau de adsorção nas superfícies das partículas.

Exemplos de aditivos utilizados para agregação de partículas coloidais são: cátions polivalentes (policloreto de alumínio – PAC); polietileno imina (PEI); cloreto de polidialildimetil amônio (poli-DADMAC). Na fabricação de papel, o policloreto de alumínio é bastante utilizado para agregação das partículas coloidais quando comparado aos polímeros sintéticos em razão do seu baixo custo.

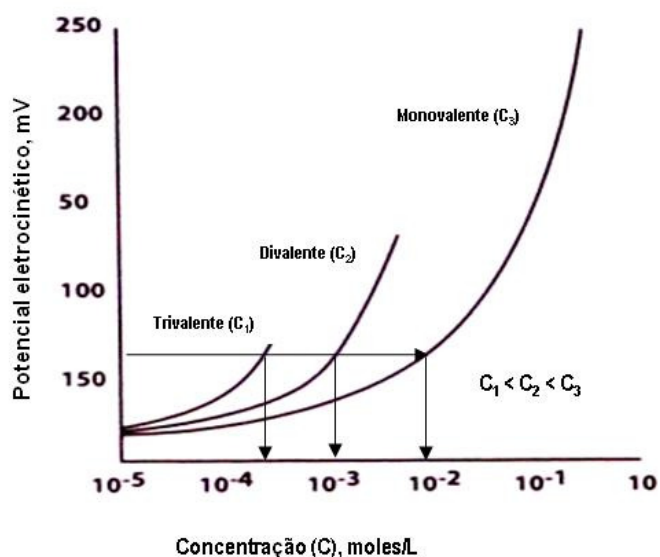


Figura 2.25 - Efeito da carga do contra-íon no potencial de superfície da partícula.

### 2.6.1.2.3 Atração eletrostática ou heterofloculação

A interação por atração eletrostática ou heterofloculação ocorre naturalmente entre superfícies de partículas que apresentam cargas opostas (BLANCO; NEGRO; TIJIRO, 2001). Podem ser citados como exemplo, a interação entre a superfície

negativa da fibra e partículas de cargas positivas como o carbonato de cálcio precipitado.

#### 2.6.1.2.4 Modelos que utilizam polieletrólitos catiônicos

Os modelos de agregação de partículas que utilizam polieletrólitos catiônicos apresentam mecanismos diferentes a depender da associação entre as características peso molecular e densidade de carga dos polímeros.

##### 2.6.1.2.4.1 Modelo tipo *patch* ou tipo mosaico

Segundo Rojas e Hubbe (2004), *patches* ou mosaicos são regiões de carga oposta a da superfície da partícula, criadas através da adsorção de polímeros (Figura 2.26)<sup>13</sup>. Para Blanco; Negro e Tijiro (2001) e Rojas e Hubbe (2004), este tipo de interação ocorre quando são utilizados polieletrólitos com baixos ou médios pesos moleculares ( $<10^5$  Da – g/mol) e altas densidades de carga ( $>4$  meq/g). A densidade de carga do polímero é oposta à densidade de carga da suspensão em que se deseja utilizar o polímero.

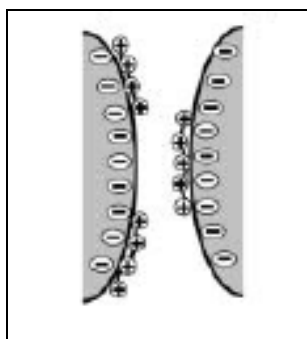


Figura 2.26 - Esquema ilustrando o modelo de floculação tipo *patch*.

<sup>13</sup> Adaptada de ROJAS, O. J., HUBBE, M. A. The Dispersion Science of Papermaking. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v.25, nº 6, p. 713-732, 2004.

Alguns autores denominam o termo *patch* e mosaico para o mesmo tipo de mecanismo de agregação de partículas (ROJAS e HUBBE, 2004; NORELL; JOHANSSON; PERSSON, 1999). Entretanto, Blanco; Negro e Tijero (2001), consideram o mecanismo tipo mosaico como um caso particular do mecanismo tipo *patch*. Estes autores os diferenciam pelo tamanho da região de carga oposta que cobre a superfície da partícula, a qual é dependente do tamanho de cadeia do polímero. Polímeros com alta densidade de carga e cadeias curtas irão atuar no mecanismo tipo mosaico. Por outro lado, polímeros com alta densidade de carga e com cadeia mais longa atuarão segundo o mecanismo tipo *patch*. Neste estudo, não será feita distinção entre as denominações *patch* e mosaico. Será adotada a terminologia *patch*. Neste mecanismo, o polímero é completamente adsorvido na superfície da partícula, formando regiões com carga oposta à sua superfície, através da neutralização de cargas (ROJAS e HUBBE, 2004). O restante da superfície permanece com densidade de carga inalterada.

No caso da celulose, o polieletrólito é adsorvido na sua superfície em regiões planas, preferencialmente. Neste caso, poucas pontes são formadas e a existência de regiões com cargas positivas e negativas na superfície da fibra, ou dos seus fragmentos, promove forças atrativas entre os substratos, fibras e carga mineral, fazendo com que as mesmas sejam adsorvidas ao se colidirem. Caso o polímero seja adicionado em excesso, os flocos podem ser redispersos.

O grau de interação entre partículas, substratos, depende da densidade de carga das mesmas, do percentual da superfície da partícula coberta por cada região e do número de regiões. Para ocorrer este tipo de agregação, não é necessário que o sistema esteja no ponto isoelétrico, pois a interação entre partículas é dependente da presença de regiões positivas e negativas existentes nas superfícies das partículas (BLANCO, 1994). Segundo Blanco; Negro e Tijero, (2001) e Eklund e Lindström (1991)<sup>14</sup> apud NORELL; JOHANSSON e PERSSON (1999), ótimo grau de cobertura para que ocorra a máxima agregação de partículas é de 50%.

---

<sup>14</sup> Eklund, D.; Lindström, T. (1991). Paper Chemistry: An Introduction, DT Paper Science Publications, Grankulla, Finland apud NORELL, M.; JOHANSSON, K.; PERSSON, M. Retention and Drainage. In: GULLICHSEN, J.; PAULAPURO, H. **Papermaking Chemistry**. Helsinki, Finland: FAPET Oy, 1999. Book 4 of Papermaking Science and Technology Series Books, cap.3, p. 42-81..

Para que ocorra o mecanismo tipo *patch*, as diferentes regiões carregadas na mesma superfície devem ser mais espessas do que a espessura da DCE (BLANCO; NEGRO; TIJERO, 2001). Estes autores explicam que se a força iônica do meio é baixa e a espessura da DCE é maior do que a espessura da região coberta com polímero, ocorrerá interação entre partículas pelo mecanismo de neutralização ao invés do mecanismo de atração eletrostática. Ainda, a espessura da DCE pode ser reduzida com a adição de eletrólitos. Por outro lado, se a força iônica for muito elevada, pode ocorrer desorção do polímero da superfície da partícula, não havendo interação através desse modelo. Dessa forma, a diferença entre os mecanismos de interação por neutralização e por *patch* é que no primeiro a interação entre partículas aumenta com o aumento da concentração do eletrólito e, no segundo, com a adição de eletrólito, a interação entre partículas alcançará um ótimo e decrescerá logo após o ponto de máxima interação. À medida que o peso molecular do polímero diminui, para as outras variáveis constantes, o mecanismo de agregação de partícula através da neutralização de cargas será preferencial ao invés do mecanismo tipo *patch*. A floculação do tipo *patch* é sensível às forças de cisalhamento, mas a refloculação das partículas é facilmente alcançada.

Exemplos de aditivos de retenção usados nestes mecanismos são: polietileno imina; poliacrilamida de baixo peso molecular; poliamina.

#### **2.6.1.2.4.2 Modelo de floculação tipo pontes**

A agregação de partículas envolvendo a formação de pontes entre as mesmas ocorre com a utilização de polieletrólitos não iônicos ou iônicos de média ou baixa densidade de carga e alto peso molecular,  $>10^6$  Da, (ROJAS; HUBBE, 2004; BLANCO; NEGRO; TIJIRO, 2001; NORELL et al., 1999). Este tipo de mecanismo é importante, pois ele ultrapassa a barreira repulsiva criada entre as partículas coloidais as quais manteriam a suspensão estável, e alcança umas às outras através dos *loops* e caudas formados nas superfícies das mesmas.

A Figura 2.27, extraída de Blanco (1994), ilustra o mecanismo de agregação de duas partículas através do modelo de floculação por pontes.

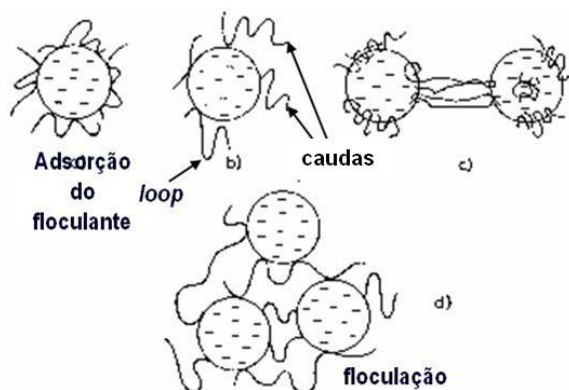


Figura 2.27 - Etapas do modelo de floculação por pontes: (a) adsorção; (b) formação de *loops* e caudas; (c) agregação entre duas partículas; e (d) crescimento do floco.

Conforme a literatura (ROJAS; HUBBE, 2004; BLANCO; NEGRO; TIJIRO, 2001; NORELL; JOHANSSON; PERSSON, 1999; BLANCO, 1994), neste mecanismo há, inicialmente, adsorção da cadeia do polímero pela superfície da partícula (Figura 2.27 a) com formação de *loops* e caudas que se estendem em direção ao meio de dispersão a uma distância superior a da espessura da DCE da partícula (Figura 2.27 b). Segundo Norell; Johansson e Persson (1999), em média, dez moléculas de polímero com alto peso molecular cobre uma partícula. Os *loops* e as caudas das cadeias dos polímeros interagem com as superfícies carregadas e formam pontes entre as partículas. Ou seja, duas partículas são agregadas, quando se aproximam o suficiente da região de atuação dos *loops* e das caudas estendidas na direção do meio de dispersão (Figura 2.27 c). O floco continuará crescendo através desse mecanismo até ocorrer o equilíbrio dinâmico entre a formação e a quebra do mesmo devido às forças de cisalhamento naturalmente presentes no sistema (Figura 2.27 d). Na ausência dessas forças, o movimento Browniano será o responsável pela colisão entre partículas. Os flocos formados são relativamente fortes e seu crescimento é dependente da frequência de colisões entre partículas (NORELL; JOHANSSON; PERSSON, 1999). La Mer e Healy (1963 e 1962)<sup>15</sup>, apud NORELL;

<sup>15</sup> La Mer, V.K.; Healy, T.W. (1963). Rev. Pure Appl. Chem. 13(9):112 e Healy, T.W.; La Mer, V.K. (1962). J. Phys. Chem. 66(10):1835 apud apud NORELL, M.; JOHANSSON, K.; PERSSON, M. Retention and Drainage. In: GULLICHSEN, J.; PAULAPURO, H. **Papermaking Chemistry**. Helsinki, Finland: FAPET Oy, 1999. Book 4 of Papermaking Science and Technology Series Books, cap.3, p.



JOHANSSON; PERSSON (1999) e BLANCO; NEGRO; TIJIRO (2001), reportaram que a taxa máxima de formação de flocos era quando 50% da superfície da partícula estavam cobertos pelo polímero. Entretanto, segundo esses autores, a adição excessiva de polímero pode causar a estabilização estérica ou eletrostática (La Mer e Healy, 1963 e 1962, apud BLANCO; NEGRO; TIJIRO, 2001).

Neste mecanismo de floculação, há formação de flocos grandes e compactos difíceis de serem quebrados por forças de cisalhamento. Entretanto, quando estas forças são muito elevadas, os flocos se quebram ao mesmo tempo em que o polímero será degradado (Figura 2.28, adaptada de ROJAS e HUBBE, 2004). Ao contrário da floculação tipo *patch*, na floculação por pontes, a refloculação dos flocos quebrados é fortemente reduzida (ROJAS e HUBBE, 2004).

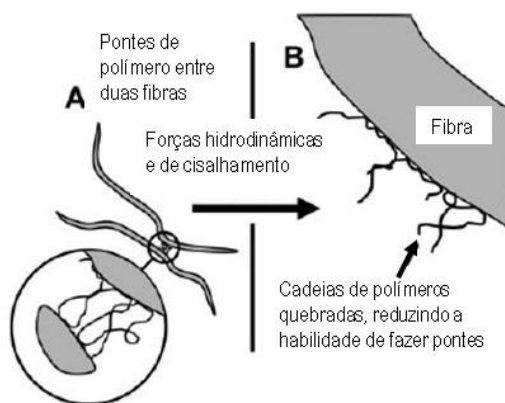


Figura 2.28 - Esquema ilustrando a redução da eficiência de um polímero flocculante submetido à forças hidrodinâmicas e de cisalhamento.

Segundo Blanco; Negro e Tijiro (2001), a redução do potencial zeta pela adsorção de íons de carga oposta devido ao polímero afeta a espessura da DCE. Entretanto, este fato não compromete a floculação por pontes sendo que a floculação máxima pode ser atingida em valores de potencial zeta do sistema diferentes de zero. Por outro lado, se o polieletrólito é não iônico, o qual atua com formação de ligações de

hidrogênio, neste caso, para haver a agregação da partícula será necessária a redução do potencial de superfície ou a compressão da DCE, ou seja, redução do potencial de barreira.

As forças de interação entre o polieletrólito e a superfície do sólido são determinadas pela natureza das partículas e das condições do meio de dispersão. Para Blanco; Negro e Tijiro (2001) e Blanco (1994), as forças de interação entre o polímero e a superfície aumentam à medida que a densidade de carga da superfície da partícula aumenta. Ainda, as interações seriam crescentes também com o aumento da densidade de carga do polímero. Em ambos os casos, considerando as condições do meio de dispersão constantes.

Atualmente, o desenvolvimento de polieletrólitos para serem utilizados na fabricação de papel deve considerar a presença de condições de elevadas concentrações de força iônica e de lixo aniônico devido ao aumento do grau de fechamento de circuito e, também, deve considerar sistemas com elevada intensidade de forças de cisalhamento devido ao desenvolvimento de máquinas modernas de altas velocidades.

#### **2.6.1.2.4.3 Modelos de floculação complexos**

Os modelos de floculação complexos utilizam a combinação de diferentes tipos de agentes floculantes para alcançar o efeito sinérgico. Nestes modelos as interações podem ocorrer entre os aditivos adicionados sem envolvimento das partículas e, ou, entre os aditivos e as superfícies das partículas ambos no meio de dispersão.

Blanco; Negro e Tijiro (2001) classificaram a floculação complexa de acordo com o tipo de interação entre floculantes, eletrostática ou não iônica; e com o local da interação, no meio de dispersão envolvendo floculantes ou na superfície da partícula, floculante e partícula. Por outro lado, Norell; Johansson; Persson (1999) classificaram a floculação complexa de acordo com os tipos de aditivos adicionados: dois polímeros de cargas opostas; nano e micropartículas; polímero não iônico (por rede) e polieletrólitos enxertados. Esta última classificação será seguida neste trabalho.

#### 2.6.1.2.4.4 Floculação com dois polímeros de cargas opostas

Este modelo envolve interações eletrostáticas entre polímeros com pesos moleculares e ionicidade diferentes e combina os modelos *patch* e por pontes. A rede formada com a adição dos dois polímeros também contribui com a retenção de partículas. A Figura 2.29, adaptada de Norell; Johansson; Persson (1999), ilustra o mecanismo de floculação que ocorre neste tipo de modelo.

O modelo de floculação com dois polímeros é baseado na adição de um polímero catiônico de elevada densidade de carga e baixo peso molecular, por exemplo polietilenoimina (PEI), e um outro aniônico com elevado peso molecular e baixa densidade de carga, por exemplo poliácridamida (PAM). O efeito na floculação é dependente da ordem de adição. Usualmente, o polímero catiônico é adicionado primeiro, até o ponto em que as forças repulsivas dêem lugar às forças atrativas, ocorrendo a floculação das partículas aniônicas, geralmente, fibras e cargas minerais. Após uma etapa de cisalhamento, os flocos são redispersos pela quebra das interações entre partículas. Em seguida, o polímero aniônico é adicionado formando novos flocos através de pontes entre fragmentos de flocos catiônicos (Figura 2.29). O intervalo de tempo entre as duas adições dependerá das características do polímero adicionado inicialmente, de forma a alcançar ótima adsorção e formação de locais onde a superfície apresente densidade de carga catiônica, mecanismo *patch* (NORELL; JOHANSSON; PERSSON, 1999).

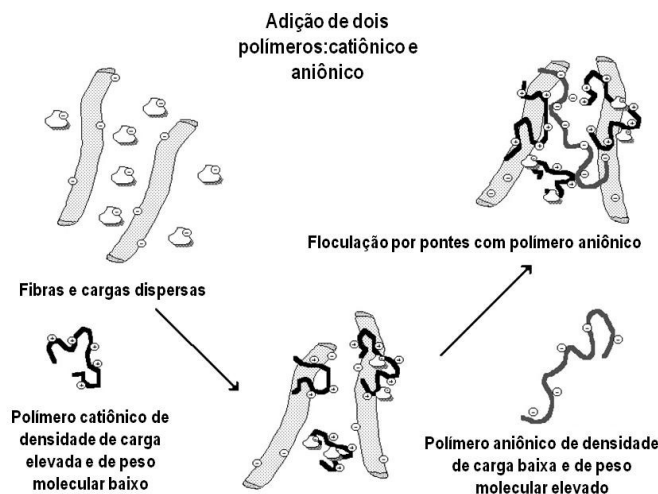


Figura 2.29 - Ilustração de sistema de flocculação com a adição de dois polímeros de cargas opostas.

#### 2.6.1.2.4.5 Flocculação com nano ou micropartículas

O modelo com nano ou micropartículas se baseia na combinação entre um polímero catiônico de elevado peso molecular e nano ou micropartículas aniônicas. O polímero catiônico utilizado é, normalmente, um amido ou uma poliácridamida. Por outro lado, a nano ou micropartícula aniônica pode ser a sílica coloidal, com dimensões que variam em torno de 2-3 nm, ou a montmorilonita, ou a bentonita, com dimensões aproximadas de 300nm (PRUSZYNSKI; CARDOSO; KAMLIN, 2002).

A Figura 2.30, adaptada de Norell; Johansson e Persson (1999), ilustra o mecanismo de flocculação que ocorre neste tipo de modelo.

Primeiramente, o polímero catiônico é adicionado atuando como o modelo de flocculação por pontes entre fibras, finos e carga mineral. Após, os flocos grandes e rígidos são fragmentados por forças de cisalhamento controladas em flocos menores, mais densos e mais resistentes (ROJAS; HUBBE, 2004; BLANCO; NEGRO; TIJIRO, 2001; NORELL; JOHANSSON; PERSSON, 1999). Estas forças estão presentes em equipamentos como *cleaners* e depuradores. Em seguida, é adicionada a nano ou micropartículas com o objetivo de reflocular formando flocos

com características descritas anteriormente (Figura 2.30). As micropartículas negativamente carregadas aderem às regiões positivas dos fragmentos por interações eletrostáticas.

Com relação ao mecanismo de floculação, Wågberg et al. (1996), estudando a floculação com micropartícula utilizando montmorilonita aniônica na presença de fibras revestida com polímero catiônico, concluíram que o modelo por ponte é o responsável pela adsorção destas partículas sobre as fibras e que a floculação aumentava com o aumento da dosagem de polímero catiônico. É possível que o modelo por ponte tenha sido favorecido pelo tamanho da partícula de montmorilonita (300 nm), maior em relação à espessura da DCE, da ordem de alguns nanômetros.

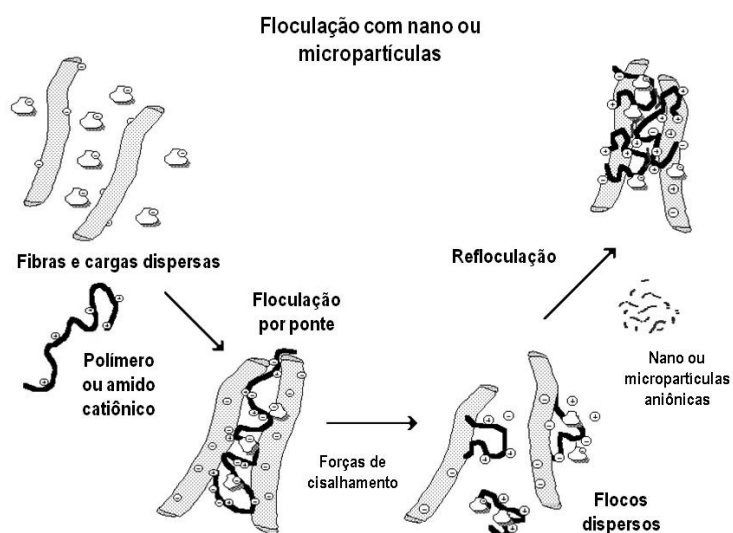


Figura 2.30 - Ilustração do modelo de floculação com nano ou micropartículas.

Portanto, neste tipo de modelo, as variáveis: peso molecular e densidade de carga do polímero, ponto de adição e tempo de reação, bem como o nível de cisalhamento, são importantes para atingir ótima eficiência na retenção de partículas de finos e de cargas. Segundo Blanco; Negro e Tijiro (2001), máquinas de papéis mais velozes com dois formadores (*dual former*) podem exigir polímeros catiônicos

com maior peso molecular e com ramificações, do que o exigido em máquinas com velocidades inferiores e com formadores simples (mesa plana), para tipo de papel semelhante.

A presença de flocos com dimensões inferiores, devido ao cisalhamento, contribui para melhorar a qualidade de formação do papel e a drenagem do meio de dispersão, além de aumentar a porosidade da folha seca formada (Lindström, 1989, apud BLANCO; NEGRO; TIJIRO, 2001<sup>16</sup>). Entretanto, elevados níveis destas forças podem arrancar as partículas previamente retidas e comprometer os resultados de retenção e de qualidade da água branca.

Alinec; Bednar e van de Ven (2001) investigaram o mecanismo de floculação com micropartícula utilizando poliacrilamida catiônica (C-PAM) e bentonita para avaliação da deposição do carbonato de cálcio precipitado (PCC) sobre as fibras em suspensões aquosas. Os resultados obtidos utilizando diversas quantidades de polímero e de bentonita indicaram que o C-PAM era adsorvido por ambas fibras e PCC criando pontos de ancoragem para as partículas de bentonita atuarem como ponte entre ambos. Foi observado também que a força de ligação entre o PCC e a fibra era mais forte com a bentonita do que a força de ligação quando utilizado o C-PAM somente. Os autores mostraram que ótimo desempenho na deposição do PCC sobre as fibras depende da concentração de polímero e da bentonita e que, para uma dada concentração de bentonita, a deposição do PCC é reduzida com o aumento da dosagem do polímero. Os autores explicaram que o excesso de polímero pode reduzir a habilidade da bentonita em formar pontes.

Recentemente, micropartículas a base de polímeros orgânicos como poliacrilamida (PAM), celulose e lignosulfonados, têm sido introduzido. Harris; Ford e Spada (2004) citam o modelo de micropolímeros como um dos mais recentes, também conhecidos como micropartículas orgânicas, uma delas produzida pela tecnologia "Polyflex". Os autores descrevem que este modelo combina as vantagens das nano e micropartículas aniônicas com as vantagens dos polímeros coagulantes e floculantes. Sua eficiência é maior em razão da formação de uma microrede a qual também atua na retenção de carga.

---

<sup>16</sup> Lindström, T. Some fundamental chemical aspects on paper formation. In: FUNDAMENTAL RESEARCH SYMPOSIUM, 9., 1989, UK. apud BLANCO, A., NEGRO, C., TIJERO, J. **Developments in flocculation: A literature review**. UK: Pira International, 2001. 152p.

Segundo Kahl (1997) apud Norell; Johansson e Persson (1999)<sup>17</sup>, em alguns casos, as partículas aniônicas podem ser adicionadas juntamente com o polímero aniônico, o que caracteriza a combinação dos mecanismos de floculação com nano ou micropartículas e com o modelo de dois polímeros.

Segundo Andersson e Larsson apud Main e Simonson (1999) e Albinsson; Swerin e Ödberg (1995)<sup>18</sup>; e Breese e Nilsson apud Mirza; Conyngham e Covarrubias (2002)<sup>19</sup>, os primeiros sistemas de floculação comerciais utilizando nano ou micropartículas foram com a sílica coloidal combinada com amido catiônico e com a bentonita combinada com poliacrilamida catiônica. As vantagens atribuídas a esses sistemas incluem: aumento da retenção, da drenagem, da uniformidade de formação da folha e da resistência a seco do papel. Rojas e Hubbe (2004) explicam que quando há a quebra das cadeias de polímeros adsorvidas na superfície devido ao cisalhamento, partículas de sílicas carregadas e de tamanhos reduzidos são capazes de se difundirem nas cadeias destes polímeros. Como estas partículas são extremamente negativas, elas se interagem eletrostaticamente com as cadeias positivas formando um volume menor das cadeias do polímero do que o volume sem estas partículas. Esta interação proporciona a perda de água do interior material polimérico o que contribui para o desaguamento.

Os polímeros utilizados nos sistemas com nano ou micropartículas são normalmente lineares e sem cadeias laterais. Em outro sistema, os modelos de micropartículas utilizando poliacrilamida catiônica (C-PAM) com e sem cadeias laterais, ambos associados com a bentonita foram propostos (BROUILLETTE et al., 2005). Estes autores mostraram que o sistema com a C-PAM ramificada apresentou melhores

---

<sup>17</sup> KAHL, T. Das Positek- Verfahren als Mittel zur Optimierung der. Füllstoffretention. **Wochenbl. Papierfabr.** v. 125, n° 1, p. 8, 1997 apud NORELL, M.; JOHANSSON, K.; PERSSON, M. Retention and Drainage. In: GULLICHSEN, J.; PAULAPURO, H. Papermaking Chemistry. Helsinki, Finland: FAPET Oy, 1999. Book 4 of Papermaking Science and Technology Series Books, cap.3, p. 42-81.

<sup>18</sup> ANDERSSON, K.; LARSSON, H., **Nordisk Cellulosa**, v. 1, p. 55, 1985 apud MAIN, S.; SIMONSON, P. Retention aids for high-speed paper machines. **Tappi Journal**, v. 82, n° 4, p. 78-84, 1999 e ALBINSSON, C.-J.; SWERIN, A.; ÖDBERG, L. Formation and retention during twin-wire blade forming of a fine paper stock. **Tappi Journal**, v. 78, n° 4, p.121-128, 1995.

<sup>19</sup> BREESE, J; NILSSON, L. Papermaker, p.43-45, 1995, apud MIRZA, S.; CONYNGHAM, M.; COVARRUBIAS, R. M. New advances in microparticle retention technologies. In: AFRICAN PULP AND PAPER WEEK, 2002, African. Disponível em: <[http://www.tappsa.co.za/archive/APPW2002/Title/New\\_advances\\_in\\_microparticle\\_/new\\_advances\\_in\\_microparticle\\_.html](http://www.tappsa.co.za/archive/APPW2002/Title/New_advances_in_microparticle_/new_advances_in_microparticle_.html)>. Acesso em 06 jan. 2010.

resultados para a retenção de primeiro passo e para a drenagem. Foi mostrado também que o sistema com polímero com cadeia lateral foi mais resistente às forças de cisalhamento. Os autores utilizaram PCC em seus estudos.

Um outro sistema de retenção baseado em nanopartículas de sílica catiônica e polímero aniônico foi proposto nesta mesma ocasião (CEZAR; XIAO, 2005). O novo sistema foi avaliado com a floculação de carga mineral na presença e na ausência de polpa com sílica modificada e polímero aniônico com baixo peso molecular e baixa densidade de carga. A presença de fibra contribuiu favoravelmente com os resultados de retenção da carga mineral. O mecanismo proposto pelos autores para explicação do novo modelo pode ser visto na Figura 2.31 extraída de Cezar e Xiao (2005). Quando a carga mineral é adicionada à suspensão de fibras, parte das partículas de carga mineral permanece na suspensão e poucas partículas são adsorvidas sobre as fibras por interação eletrostática entre as bordas positivas da carga mineral e a superfície negativamente carregada da superfície da fibra (I). A adição das nanopartículas de sílica positivas ao sistema modificou as propriedades de superfícies da fibra e das partículas de carga mineral quando as nanopartículas colidiram com as superfícies da fibra e da carga mineral (II). A adição do polímero aniônico conduziu a formação de pontes a qual aumentou a floculação. As cadeias de polímero aniônico, interagidas principalmente com a sílica catiônica, foram preadsorvidos sobre as superfícies da carga mineral e das fibras (III). A formação de mais flocos, resultado da formação de pontes interpartículas, foi induzida pela interação eletrostática com as nanopartículas de sílica catiônica (IV) as quais interagiram com as superfícies de carga mineral e de fibras. A redução da carga aniônica da superfície da fibra devido à adsorção das nanopartículas de sílica catiônica permitiu que mais polímero fosse adsorvido sobre as fibras. A interação eletrostática induzida pela sílica catiônica aderida às superfícies das fibras e das partículas de carga mineral conduziu a colisão mais efetiva das cadeias de polímero com fibras e com carga mineral. Isso conduz a formação de flocos de várias maneiras: entre partículas de carga mineral (IVa); entre fibras (IVb); e entre fibras e carga mineral (IVc).



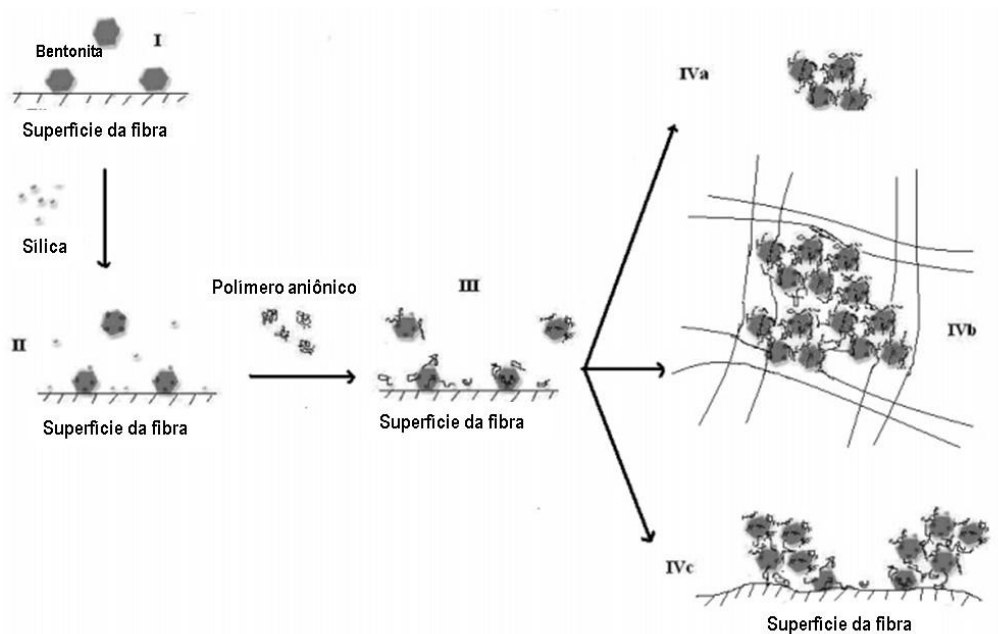


Figura 2.31 - Mecanismo de floculação com nanopartículas de sílica catiônica e polímero aniônico na presença de polpa.

Segundo Pruszyński (2002), apesar do desenvolvimento de novos programas de floculação, os modelos que utilizam partículas de sílica coloidal, bentonita e borosilicato, são os mais usados comercialmente.

#### 2.6.1.2.4.6 Modelo de floculação por rede com polímero não iônico

O modelo de floculação por rede se baseia em interações não iônicas. Segundo Blanco; Negro e Tijiro (2001) e Norell; Johansson e Persson (1999), as ligações por ligações de hidrogênio têm um papel importante nas interações entre substratos. O modelo se baseia na utilização de polímeros não iônicos solúveis em água, como o óxido de polietileno (PEO) de elevado peso molecular, como agente de retenção. Para que esses polímeros sejam efetivos, eles dependem de um cofator, o qual pode ser uma resina fenólica. A resina e o polieletrólito se interagem entre si formando complexos (GAUDREAU; WHITEHEAD; van de VEN, 2005).

Além da teoria acima, existem na literatura outras teorias que explicam como os complexos de resina e PEO se interagem com as fibras, finos e cargas minerais resultando na floculação e retenção dos mesmos, e a importância da presença do cofator neste processo de floculação.

Inicialmente, em 1983, Lindström e Glad-Normark sugeriram que este modelo de floculação ocorreria via mecanismo de captura de partículas quando redes instáveis de polímeros eram formadas e se moviam na suspensão. A floculação de partículas com o polímero utilizado nos estudos só ocorreu sob duas condições: na presença de fibras não branqueadas e quando o sistema era agitado. Entretanto, esta teoria não estava completamente correta. Para outras combinações de PEO e cofator estudadas, utilizando fibras branqueadas, por exemplo, não foi verificada a formação de redes e, portanto, não foi verificada a floculação.

De acordo com estudos de van de Ven (2005), cofatores contendo grupos fenólicos, como a lignina presente em fibra não branqueada, se mostraram efetivos na floculação utilizando este modelo. Estes autores mostraram também que o polímero PEO pode promover a floculação entre fibras e cargas através do processo conhecido como ligação por pontes de polímeros assimétricos. Este mecanismo se baseia no fato de que o PEO adquire habilidade de adsorver-se sobre as fibras, após ter sido adsorvido sobre as cargas, com isso, resultando na floculação, mesmo sem a presença de cofator.

Estudos realizados por Ma e Zhu (1999) apud Blanco; Negro e Tijero (2001)<sup>20</sup>, para a floculação de finos de pasta termomecânica (TMP), mostraram que, na ausência de cofatores, o polímero era adsorvido sobre alguns finos, em outros não, através de ligações por ponte de polímeros assimétricos, enquanto que com a formação de complexos PEO+cofator, ocorria adsorção sobre todos os finos, sendo que, aparentemente, a presença do cofator contribuía positivamente para o aumento da resistência das pontes entre finos através de polímeros. A seqüência de adição do PEO e do cofator também se mostrou importante na observação do fenômeno. A floculação se iniciava com a adição do PEO mesmo sem o cofator.

---

<sup>20</sup> MA, M., ZHU, S. Grafting polyelectrolytes onto polyacrylamide for flocculation. Part 1. Polymer synthesis and characterization. **Coll. Polym. Sci.** v. 277, n° 2-3, p.15-122, 1999 apud BLANCO, A., NEGRO, C., TIJERO, J. **Develoments in flocculation: A literature review**. UK: Pira International, 2001. 152p.

O mecanismo proposto para a floculação com polímeros não iônicos pode ser verificado na Figura 2.32 de acordo com Xiao; Pelton e Hamielec (1996). Segundo estes autores, as principais etapas são: adição do cofator, este podendo ser encontrado na forma livre ou adsorvido ao material coloidal; adição do polímero não iônico (Passo 1 na Figura 2.32), o qual forma complexo com o cofator, sendo este na forma livre ou combinada com partículas coloidais; pequenos agregados vão formando redes (Passo 2 na Figura 2.32) que se agregam formando complexos maiores, os quais se aderem à superfície da fibra (Passo 3 na Figura 2.32).

A vantagem da utilização desse tipo de polímero como agente de retenção é que, como não possui carga, ele se torna imune aos problemas relacionados aos altos níveis de substâncias coloidais presentes, por exemplo, em fabricação de papel jornal, os quais podem prejudicar a efetividade de polímeros eletricamente carregados.

De acordo com os estudos citados acima, o peso molecular do polímero e a presença de força de cisalhamento são variáveis importantes e que influenciam na eficiência de floculação de fibras. Por outro lado, a floculação de fibras para este modelo pode ocorrer, independente da presença de cofator, sendo que a presença deste proporciona efeitos positivos.

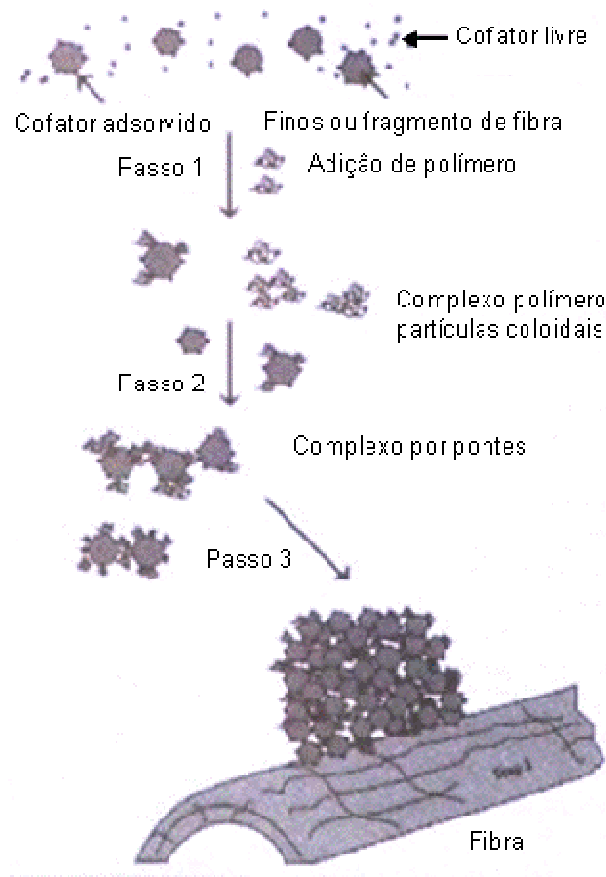


Figura 2.32 - Ilustração de floculação por rede.

#### 2.6.1.2.4.7 Polieletrólitos enxertados

O enxerto de polímeros de alta densidade de carga e baixo peso molecular em polímeros não iônicos tem sido realizado pela técnica de radiação gama via polimerização com radicais livres (BLANCO; NEGRO; TIJERO, 2001). Este tipo de mecanismo tem se mostrado mais eficiente no processo de formação de pontes entre substratos quando comparado com processos em que são utilizados polímeros catiônicos convencionais.

Inicialmente, polímeros com essa característica, baixo peso molecular e alta densidade de carga, eram utilizados para captura de lixo aniônico ou outras impurezas do sistema. Entretanto, com o desenvolvimento deste modelo de

floculação e verificação dos efeitos benéficos, os mesmos passaram a ser uma opção para serem utilizados no processo de retenção e drenagem da fabricação de papel através do uso de polieletrólito enxertados em polímero. Segundo Norell; Johansson e Persson (1999), uma grande vantagem deste modelo de floculação é que o mesmo pode ser utilizado em ambos os sistemas: com dois polímeros e com nano e micropartículas.

Segundo Blanco; Negro e Tijiro (2001), o mecanismo predominante neste modelo de floculação é a formação de pontes. Quando se compara a eficiência de um polímero catiônico que possui cargas distribuídas aleatoriamente com a eficiência do polímero com blocos de cargas positivos ao longo da sua cadeia, verificou-se que o segundo apresentou melhores resultados, especialmente, com relação à resistência das interações entre substratos.

### **2.6.2 Características dos flocos formados e seu efeito nos processos de retenção e drenagem e na qualidade de formação da folha**

As características dos flocos variam com diversos fatores, dentre eles podem ser citados, o sistema de retenção e drenagem escolhido, o qual está relacionado com o tipo e a densidade de carga, à intensidade de turbulência do sistema, dentre outros.

Os autores Blanco; Negro e Tijiro (2001) mostraram, de forma resumida, as correlações qualitativas entre as características dos flocos e os fenômenos que ocorrem na fabricação de papel (Tabela 2.6) e a comparação dos mecanismos de floculação com relação às características dos flocos (Tabela 2.7).

Para alcançar, em sua totalidade, os benefícios do material não fibroso como as cargas minerais e os aditivos químicos, ambos adicionados na formulação do papel, esse material necessita ser distribuído de maneira uniforme sobre as fibras para minimizar a agregação espontânea das mesmas.

Tabela 2.6 - Correlações qualitativas entre as características dos flocos e os fenômenos que ocorrem na fabricação de papel

Fenômeno	Influência	
	Favorável	Desfavorável
<b>Processo</b>		
Drenagem nos <i>foils</i>	Flocos grandes	Flocos pequenos
Drenagem a vácuo	Flocos pequenos	Flocos grandes
Remoção de água na prensa	Flocos macios	Flocos rígidos
Retenção	Flocos de fibra e carga	Flocos homogêneos
<b>Produto</b>		
Formação	Flocos pequenos	Flocos grandes
Porosidade	Flocos pequenos	Flocos grandes
Resistência	Flocos pequenos	Flocos grandes

Tabela 2.7 - Mecanismos de floculação, características físicas dos flocos e efeito das condições de processo

Mecanismo	<i>Floco</i>		Refloculação	<i>Floculação no ponto isoelétrico</i>	Influência do lixo aniônico	<i>Influência da força iônica</i>
	<i>Características</i>	<i>Resistência ao cisalhamento</i>				
Neutralização	<i>Afrouxado</i>	<i>Muito baixa</i>	Sim	<i>Sim</i>	Muito negativa	<i>Positiva</i>
Atração eletrostática	<i>Afrouxado</i>	<i>Baixa</i>	Sim	<i>Sim</i>	Muito negativa	<i>Negativa</i>
Tipo <i>patch</i>	<i>Pequeno, leve, rígido</i>	<i>Baixa</i>	Sim	<i>Não necessariamente</i>	Negativa	<i>Positiva</i>
Tipo ponte	<i>Grande, duro, flexível</i>	<i>Alta</i>	Nenhuma ou forma flocos menores	<i>Não</i>	Negativa para concentração de carga alta para o tipo mosaico	<i>Positiva</i>
Complexa <sup>1</sup>	<i>Macroflocos</i>	<i>Alta</i>	Nenhuma ou forma flocos menores e mais densos	<i>Não</i>	-	<i>Negativa</i>
Por rede <sup>2</sup>	<i>Macroflocos</i>	<i>Alta</i>	Nenhuma ou forma flocos menores e mais densos	<i>Não</i>	-	-

1 – Floculação com dois polímeros e com nano e micro partícula; 2 – Floculação com polímero neutro e cofator.

### 2.6.3 Forças de interações entre substratos

O conhecimento das forças de interações entre partículas coloidais e superfícies é uma condição prévia para o entendimento da estabilidade de sistemas de dispersão e de fenômenos de adesão (KAPPL; BUTT, 2002).

Os fenômenos de adsorção e as interações entre os substratos da suspensão de fibras estão diretamente relacionados com o desenvolvimento de propriedades do produto acabado (ROJAS; NEUMAN, 1999). Estes autores concluíram que os processos de agregação e de adsorção em meio aquoso são afetados tanto pelas características superficiais dos substratos de celulose quanto pela natureza do polímero, como tipo de carga superficial e grau de substituição.

Segundo Butt; Cappela e Kappe (2005), nos últimos anos a técnica de microscopia de força atômica com sonda coloidal (*AFM colloidal probe*) tem sido bastante utilizada em estudos com o objetivo de medir forças de interações entre substratos. No estudo de medições de forças de interação, o conhecimento das características do material é importante e a geometria do material deve ser bem definida, se plana ou esférica.

A interação entre camadas de celulose e partículas de sílica coloidal, avaliada por medição direta com AFM, foi estudada por Radtchenko; Papastavrou e Borkovec (2005). Foram encontradas forças repulsivas entre as superfícies negativas de sílica e de celulose em pH 9,5. As forças foram interpretadas quantitativamente em termos de interação eletrostática devido à sobreposição das camadas difusas originadas dos grupos carboxílicos da superfície de celulose contra a superfície negativa da sílica. Estes autores encontraram também que, para força iônica baixa, as forças entre a superfície de celulose e sílica eram repulsivas, dominadas por interações eletrostáticas, resultado da sobreposição da dupla camada elétrica. Por outro lado, para força iônica mais elevada, a força se mantinha repulsiva, porém, sua intensidade era reduzida devido à menor espessura da dupla camada elétrica consequência do aumento da condutividade.

Segundo os próprios autores, as primeiras medições diretas de forças atrativas de *van der Waals* entre superfícies de celulose regenerada em meio aquoso, em baixo

valor de pH e elevado valor de força iônica, foram feitas por Notley; Pettersson e Wågberg (2004a). Embora a interação de *van der Waals* entre as superfícies de celulose seja relativamente fraca em comparação com outras superfícies, a queda crescente da força de interação em função da distância de separação pode ser verificada.

Estudo com ênfase em forças de superfícies e fenômeno de adesão, também foram realizados por Österberg (2000a). Nesse estudo, a autora utilizou as técnicas de AFM com sonda coloidal e SFA para medir forças de interações; e a técnica de espectroscopia eletrônica para análise química (XPS) para realizar estudos da composição química das superfícies envolvidas. A autora encontrou que a força de interação entre duas superfícies planas de celulose eram predominantemente estéricas repulsivas. Para distâncias longas, as forças de interação reduziram com o aumento da distância e com a redução de pH. Os valores de pH estudados foram 6,0, 7,3 e 9,5. Quando as medições foram realizadas aproximando-se as duas superfícies, não ficou claro o comportamento da força de interação quanto à variação de pH.

Resultados semelhantes para forças de interação foram encontrados para superfícies planas de mica revestidas com xilanas, medida em solução de 1 mM de KBr em pH 10,1 (ÖSTERBERG, 2000a). As forças de interação entre as superfícies se comportaram inversamente proporcional a distância e eram mais elevadas para as xilanas de maior densidade de carga. Foram estudadas xilanas com densidades de carga de 0,5% e 0,9%. A densidade de carga refere-se ao teor de grupos carboxílicos presentes medido com a técnica de XPS.

Para as forças de interação entre duas superfícies esféricas de celulose, em presença de 10mg/L de solução de xilana e pH 10, Österberg (2000a) encontrou que, para distâncias curtas, a força normalizada pelo raio era reduzida com o aumento da concentração de NaCl. Foram estudadas três concentrações do sal: 1, 10 e 100 mM.

O efeito do polímero catiônico - PCMA (*poly[[2-(propionyloxy)ethyl]trimethylammonium chloride]*) - sobre as forças de interações entre duas superfícies de celulose e entre uma superfície de celulose e de mica, em meio aquoso, também foi realizado em outro trabalho por Österberg (2000b), utilizando a técnica de SFA



(*Surface Force Apparatus*) com interferometria. Segundo a autora, a introdução do polieletrólito catiônico na solução muda drasticamente as interações entre as camadas de celulose devido à adsorção desse polímero sobre as superfícies de celulose. Depois de longo período de adsorção do polieletrólito sobre a superfície de celulose, a adsorção foi paralisada e foi observada repulsão eletrostática entre as superfícies de celulose revestidas com o polímero. Repulsão eletrostática também foi observada entre as superfícies de celulose e de mica (ÖSTERBERG, 2000b). A autora encontrou também que a força de interação entre duas superfícies planas de celulose diminui com a distância e predominava as forças repulsivas. As forças de interação repulsivas eram decrescentes com o aumento da distância e com a redução do pH.

Em revisão publicada por Claesson et al. (2005), sobre interações entre superfícies carregadas e polieletrólitos, os autores levantaram vários resultados interessantes os quais serão descritos a seguir de forma resumida.

Para a adsorção de polieletrólito em superfície de carga oposta, a força dominante é a atração eletrostática entre as cargas da superfície e as cargas contrárias distribuídas ao longo da cadeia do polímero. A adsorção diminui com o aumento da força iônica. Fato este de acordo com os achados de Österberg (2000b). A interação entre superfícies carregadas é fortemente influenciada pela concentração do polieletrólito de carga oposta. Estudando o efeito da concentração do polieletrólito catiônico nas forças de interação entre duas superfícies de vidro, os autores encontraram que a força normalizada pelo raio diminui com a distância e com a redução da concentração do polímero (poli vinil amina - PVAm). Por outro lado, na ausência do polieletrólito, a força de interação foi maior, para uma determinada distância.

O aumento da força iônica da solução afetou as interações eletrostáticas de sistemas contendo polímero resultando em: (a) aumento da conformação espiralada da cadeia do polímero em solução; e (b) na redução da disponibilidade dos sítios de adsorção para interação com a superfície resultando em maior número de fração de *loops* e caudas com conseqüente redução da eficiência do polímero (CLAESSON; POPTOSHEVA; BLOMBERGA, 2005).

Estudo sobre interações entre superfícies de celulose e sílica coloidal, utilizando as técnicas de AFM com sonda coloidal e a técnica de SFA, foi realizado por Holmberg et al. (1997). Os autores verificaram interações entre duas superfícies de celulose não carregadas eletricamente (pH 5,5 – 6), e uma superfície de celulose e outra de sílica coloidal, ambas carregadas negativamente. As interações foram estudadas na presença de um polieletrólito catiônico de alta densidade de carga - PCMA (*poly[[2-(propionyloxy)ethyl] trimethylammonium chloride*). Os autores encontraram que a presença do polieletrólito reduz a energia de barreira entre as superfícies. Não foram encontradas forças de interação entre as duas superfícies de celulose, imersas em 0,1mM de KBr, para distâncias acima de 35 nm. As interações entre uma superfície plana de celulose e uma superfície esférica de sílica coloidal (Raio~13 $\mu$ m) foram realizadas em meio aquoso, na ausência e presença do polieletrólito (20 mg/L). As forças medidas antes da adição do polieletrólito foram repulsivas. Na presença do polieletrólito, numa distância de separação de 11nm, foi observada forte força atrativa. As forças diminuem com a separação das superfícies. Os autores encontraram, também, que as forças de interação entre as superfícies de celulose e de sílica coloidal, na presença de 20 mg/L de PCMA, foram reduzidas com o aumento da concentração de NaCl.

### **3 EFEITO DA DOSAGEM DE COAGULANTE E DA FORÇA DE CISALHAMENTO NO PROCESSO DE DRENAGEM E DE RETENÇÃO DE PARTÍCULAS**

#### **3.1 INTRODUÇÃO**

As cargas inorgânicas presentes na composição da maioria dos papéis finos e cartão exercem importância fundamental tanto nas características de qualidade do papel quanto no seu custo de produção. Como se tratam de partículas de dimensões reduzidas, embora com superfícies carregadas em meio aquoso, são difíceis de serem retidas mecanicamente durante a etapa de formação, necessitando, portanto, de agentes químicos que promovam essa retenção, de forma econômica e sem comprometer os parâmetros operacionais e os requisitos de qualidade do papel.

Nos dias de hoje, algumas das principais variáveis de formação em máquinas de papéis, que exercem efeito na retenção de cargas, na drenagem da água branca e na qualidade da folha formada são: (a) a concentração de sólidos orgânicos dissolvidos e coloidais, os quais compõem o lixo aniônico e conferem a demanda catiônica do sistema; (b) a concentração de eletrólitos, os quais compõem a força iônica e conferem a condutividade ao sistema, e (c) a presença de forças de cisalhamento. Outras variáveis que também apresentam efeito nos resultados das variáveis operacionais e de qualidade do papel são as condições de pH e de temperatura do sistema, bem como as características físicas e de densidade de carga das superfícies do material disperso e o tamanho a densidade de carga dos aditivos de processo.

Segundo Brouillette et al. (2005), um ponto importante a ser considerado é a tendência crescente do aumento da recirculação de fibras recicladas, sejam originadas de perdas operacionais ou de aparas. O aumento do teor desse material, bem como, os elevados níveis de reaproveitamento da água branca em sistemas de fabricação de papéis alcalinos, resultam na elevação da concentração de sólidos orgânicos dissolvidos e coloidais e da condutividade da água de recirculação do

sistema; afetando significativamente a eficiência dos processos de retenção e de drenagem.

Outro aspecto relevante são as forças de cisalhamento presentes em modernas máquinas de fabricação de papel. Portanto, os principais objetivos dos estudos atuais, envolvendo retenção e drenagem, consideram máquinas com altas velocidades, papéis de alta qualidade e folhas com menor diferença entre as características dos lados feltro e tela da máquina (ALBINSSON; SWERIN; ÖDBERG, 1995).

O aumento das velocidades das máquinas também levou ao desenvolvimento de novos aditivos processuais, os quais conferem aos flocos não somente resistência às forças de cisalhamento dos sistemas atuais como também elevada capacidade de refloculação após a quebra dos mesmos, com um mínimo de perda de retenção possível (ALBINSSON; SWERIN; ÖDBERG, 1995). Neste sentido, novos aditivos como micropolímeros orgânicos (HARRIS; FORD; SPADA, 2004) e polímeros ramificados (BROUILLETTE et al., 2005) com elevada densidade de carga têm sido desenvolvidos.

Para atender às necessidades atuais, os sistemas de retenção e drenagem comerciais mais utilizados em máquinas de altas velocidades são os sistemas complexos a base de nano e micropartículas. Estes sistemas utilizam, normalmente, a sílica coloidal aniônica ou a bentonita, associada a um polieletrólito sintético de alto desempenho. Outros aditivos importantes nesses sistemas são o coagulante e o amido catiônico, ambos com funções essenciais, de neutralizar o lixo aniônico e de aumentar a resistência a seco do papel, dentre outros, respectivamente.

Este capítulo tem como objetivo estudar o efeito da dosagem do coagulante e da intensidade de forças de cisalhamento na drenagem da água branca e na retenção de partículas. Para tanto, foram adotadas as condições de dosagens e a sequência de dosagem de um sistema real.

## 3.2 REVISÃO

### 3.2.1 Programas de retenção de partículas

Antes de considerar os efeitos das variáveis teor de substâncias orgânicas dissolvidas, força de cisalhamento e tamanho de partículas de sílica coloidal no processo de retenção, as informações sobre os sistemas de retenção mais adotados, após a realização de visitas à clientes e fornecedores, se fazem importantes<sup>21</sup>. Essas informações também influenciaram na escolha do sistema que será utilizado neste capítulo para o estudo de algumas variáveis de processo na retenção e drenagem.

Segundo informações de fornecedores de especialidades químicas, a maioria dos programas de retenção do hemisfério norte adota polímero catiônico como retentor. Entretanto, considerando a realidade do Brasil, existem dois programas que são os mais utilizados: (a) amido catiônico, poliacrilamida catiônica e bentonita e (b) amido catiônico, poliacrilamida aniônica e sílica coloidal aniônica, sendo este último o mais utilizado. Como outras particularidades observadas, no Brasil normalmente se utiliza amido de mandioca como aditivo funcional para aumento da resistência a seco do papel e a cola sintética, normalmente, é ASA (*Anidrido Alquenil Succínico*)<sup>21</sup>.

Na Tabela 3.1 estão dispostas as seqüências de adição de reagentes na química da parte úmida (WEC - *Wet End Chemistry*) para três fábricas nacionais<sup>21</sup>.

Conforme pode ser verificado na Tabela 3.1, os sistemas adotados no Brasil se caracterizam pela presença de muitos reagentes com diferentes cargas iônicas. Isto torna o sistema muito complexo e, portanto, mais difícil de ser controlado considerando a presença de um grande número de variáveis: pH, condutividade, teor de lixo aniônico, forças de cisalhamento, grande número de combinações de pontos de dosagem e ordem de aplicação dos reagentes.

---

<sup>21</sup>SILVA, D.J. Notas de reunião com fornecedores de reagentes para *Wet End Chemistry* (WEC). Janeiro de 2007.

Tabela 3.1- Reagentes e seqüência de adição na etapa de formação de folha para fábricas de papel nacionais

Ordem de adição	Fábrica 1	Fábrica 2	Fábrica 3
1	Neutralizante	Neutralizante	-
2	Amido catiônico	Amido catiônico	Amido catiônico
3	Polímero aniônico	Cola+Amido catiônico	Carga mineral
4	Carga mineral	Carga mineral	Cola+Amido catiônico
5	Cola+Amido catiônico	Polímero aniônico	Polímero aniônico
6	Sílica aniônica	Sílica aniônica	Sílica aniônica

Pode-se observar na Tabela 3.1 que a diferença básica entre os programas é a ordem de aplicação de polímero, carga e cola. A Fábrica 3 não utiliza agente neutralizante.

Resultados de retenção de primeiro passo encontrados nessas fábricas situam-se em torno de 56%, portanto, próximos a resultados encontrados em literatura, 53,8% (BROUWER, 1991).

A Figura 3.1 ilustra o mecanismo de floculação utilizando os reagentes amido catiônico, polímero aniônico e micropartículas.

O mecanismo de floculação para este sistema é o mesmo descrito na Figura 2.30 do tópico 2.6.1.2.4.5. Basicamente, nesse sistema, o polímero aniônico faz a ligação entre as partículas de carga inorgânica e a superfície da fibra, formando um floco pouco denso e com maior quantidade de água retida na sua estrutura. Posteriormente, estes flocos são submetidos à forças de cisalhamento, ocorrendo a quebra dos mesmos (desfloculação). A refloculação ocorre na presença de nanopartículas de sílica coloidal, permitindo a formação de flocos menores, mais resistentes e mais densos com menor quantidade de água em seu interior, o que melhora a drenagem.

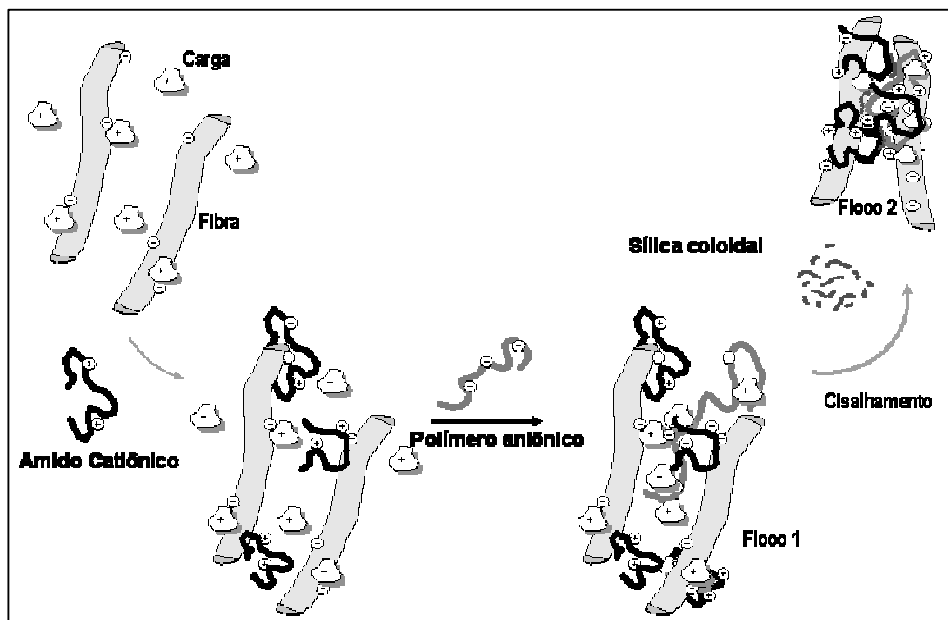


Figura 3.1 - Ilustração do mecanismo de floculação com nano ou micropartículas utilizando amido como polímero catiônico, polímero aniônico e sílica coloidal<sup>22</sup>.

### 3.2.2 Efeito da dosagem de coagulante na retenção de partículas

A composição da suspensão de fibras destinada à fabricação de papel é considerada bastante complexa (NORELL; JOHANSSON; PERSSON, 1999; BLANCO; NEGRO; TIJERO, 2001; ROJAS; HUBBE, 2004). Dentre as substâncias que compõem essa suspensão, podem ser citadas: as fibras, fragmentos de fibras, os finos orgânicos, os finos inorgânicos (carga), íons dissolvidos, substâncias orgânicas dissolvidas e partículas coloidais (WEBB, 2001; PRUSZYNSKI; CARDOSO; KAMLIN, 2002). No sistema real, em razão da recirculação da água branca, ainda podem ser encontradas substâncias químicas tais como agentes de retenção e de colagem, dentre outras.

Embora se trate de um sistema bastante complexo, o conhecimento da quantidade e da qualidade das substâncias presentes no sistema torna-se uma etapa importante para o entendimento dos fenômenos de interação entre as superfícies dos

<sup>22</sup> RODRIGUES, P. Apresentação cedida durante visita à empresa EKA Chemical. Sistema Compozil Select de Retenção e Drenagem. EKA Chemicals, Jundiaí, Fevereiro de 2007.

substratos e posterior controle das variáveis operacionais e de qualidade do produto (WILLIAMS, 1992). A qualidade do meio de dispersão, no caso água, também é importante, considerando que além de a mesma se apresentar em grande proporção no sistema de fabricação de papel (HUBBE, 2005), o teor de substâncias dissolvidas é elevado e apresenta efeito negativo na eficiência dos agentes químicos e, portanto, nas variáveis operacionais da máquina e na qualidade final do produto (KROGERUS, 1999a). Porém, são as substâncias orgânicas dissolvidas e coloidais presentes no processo de fabricação de papel, também conhecidas como lixo aniônico, grandes responsáveis pela redução da eficiência de retenção de carga.

Alguns estudos têm sido realizados com o objetivo de entender o comportamento das substâncias orgânicas dissolvidas e coloidais no processo de fabricação de papel (WÅGBERG; ÅSELL, 1995; ROJAS; NEUMAN, 1999; DUNHAM; SHERMAN; ALFANO, 2002). Segundo Ahrabi; Ström e Ödberg (1986) apud WÅGBERG e ASELL (1995)<sup>23</sup>, desde que as mesmas se apresentam negativamente carregadas, todos os aditivos de processo que apresentam carga oposta são interferidos por elas com alteração de sua eficiência pela formação de complexos entre polieletrólitos e lixo aniônico.

Os autores Rojas e Neuman (1999), realizaram um estudo para verificar a interação entre as substâncias orgânicas dissolvidas e coloidais, carregadas negativamente, com os polissacarídeos orgânicos amido catiônico e goma guar, catiônica e aniônica, com vários graus de substituição. A avaliação da retenção de finos da suspensão de fibras foi realizada usando o parâmetro potencial zeta. Estes autores verificaram a ocorrência de reações de complexação entre as substâncias negativas e os polímeros orgânicos positivamente carregados. A maior retenção de finos se deu para dosagens entre 5 – 10 mg do polissacarídeo por g de polpa seca, para valores de -20mV e -25mV para a goma guar e amido, ambos catiônicos, respectivamente. Nestas dosagens foram observados valores mínimos residuais de substâncias orgânicas dissolvidas e coloidais. Resultados inversos foram observados com o uso de goma guar aniônica.

---

<sup>23</sup>AHRABI, D.; STRÖM, G.; ODBERG, L. In. EUCEPA, 21., **Anais...**, 1986, v. 2, p. 22-47, paper nº 31 apud WÅGBERG, L.; ÅSELL, I. The action of cationic polymers in the fixation of dissolved and colloidal substances - Part 2. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 104, p. 169-184, 1995.



Os pesquisadores Dunham; Sherman e Alfano (2002) estudaram o efeito da concentração de substâncias orgânicas dissolvidas e coloidais nos resultados de drenagem e de floculação de uma suspensão de polpa mecânica, com a adição do polieletrólito catiônico com baixo peso molecular e alta densidade de carga, [Poli-dialil-dimetil-amônio – Poli-(DADMAC)], como coagulante. Para ambos os parâmetros, drenagem e floculação, a presença dessas substâncias afetou de forma negativa. Considerando a drenagem, inicialmente houve um aumento e em seguida uma queda brusca dos valores desse parâmetro com a adição do coagulante. Entretanto, os resultados de floculação foram sempre favoráveis com a elevação da dosagem do coagulante. A redução da drenagem com a adição do coagulante, a partir de uma certa dosagem, foi atribuída pelos autores à formação de complexos do polímero com as substâncias orgânicas dissolvidas, formando agregados de dimensões reduzidas. Por outro lado, os resultados de floculação foram sempre favoráveis mesmo com a variação das dimensões dos agregados com a adição do coagulante. Os autores concluíram que a utilização de coagulante para neutralizar as substâncias orgânicas para melhorar a floculação, a partir de uma certa dosagem, específica de cada sistema, resulta na formação de complexos que retardam a drenagem.

Confirmação do estudo de Dunham; Sherman e Alfano (2002) foi realizada por Bhardwaj; Kumar e Bajpai (2005). Estes autores estudaram o efeito do potencial zeta nos resultados da retenção de primeiro passo e da drenagem de fibras secundárias. Os autores encontraram que a dosagem de poliacrilamida catiônica (C-PAM) era diretamente proporcional à retenção e inversamente proporcional ao tempo de drenagem, enquanto que o potencial zeta tendeu ao ponto isoelétrico. Valores ótimos para a retenção e drenagem foram encontrados para a dosagem de C-PAM de 0,05% base polpa seca e potencial zeta de -18mV. O estudo demonstrou que o potencial zeta apresentou papel importante no comportamento da coagulação e desaguamento da suspensão de fibras recicladas.

Com o objetivo de reduzir a quantidade de substâncias orgânicas dissolvidas e coloidais (DC) da suspensão de fibras, Wågberg e Asell (1995) testaram em laboratório vários polieletrólitos catiônicos como agentes coagulantes (poli-DADMAC, PEI e PVA). Os resultados mostraram que a eficiência dos polieletrólitos

era largamente influenciada pela consistência da suspensão e pela concentração dessas substâncias. Consistência de fibras mais elevada (0, 5 e 30% foram estudadas) e maior teor dessas substâncias (faixa estudada de 2800 a 3900 mg/L DQO) foram mais favoráveis à remoção.

### 3.2.3 Efeito da força de cisalhamento na retenção de partículas

Para Albinsson; Swerin e Ödberg (1995), em máquinas de papel modernas, a presença de altos índices de forças hidrodinâmicas e de cisalhamentos é inevitável, em razão da presença de elevadas velocidades de escoamento em tubulações e bombeamentos da suspensão de fibras. Essas forças, embora por um lado possam contribuir com a colisão entre os substratos e aditivos de processos provendo a interação. Por outro lado, a depender de sua intensidade, ocorre a quebra de flocos já formados. Portanto, os agentes de retenção atuais consideram a desfloculação e refloculação do material quando em situações de baixas turbulências como aspectos importantes na etapa da formação de folha.

A retenção de partículas durante a etapa de formação de folha pode ocorrer pela adsorção dessas partículas através de polímeros e pela homofloculação entre partículas de finos, seguida da retenção mecânica desses materiais pela folha formada. Em laboratório, os estudos de retenção de finos podem ser realizados em equipamentos como o jarro de drenagem dinâmico (DDJ – *Dynamic Drainage Jar*) ou, como também é conhecido, jarro de *Britt* (BJ – *Britt Jar*), o qual pode simular forças hidrodinâmicas e de cisalhamento, embora estas forças sejam diferentes quando comparadas com as existentes em máquinas de fabricação de papel comerciais.

Um estudo completo sobre o efeito de forças de cisalhamento e a adição de sílica coloidal aniônica e da montimorilonita de sódio, ao longo do tempo, nas dimensões dos flocos foi realizado por Alfano et al. (2000). Neste estudo, os autores utilizaram uma suspensão de celulose microcristalina, com floculação induzida por poliacrilamida catiônica (C-PAM). A avaliação das dimensões dos flocos foi realizada através do comprimento de corda medido com um microscópio de varredura à laser

(FBRM - *Focused Beam Reflectance Measurement*), nas rotações de 400 e de 900 rpm. Estes autores observaram, ao longo do teste, que o tamanho do comprimento de corda mais elevado foi encontrado quando a floculação das partículas foi induzida por polímero catiônico associado com a sílica aniônica, seguido da montmorilonita de sódio com polímero e seguida do polímero somente, para as duas intensidades de forças de cisalhamento estudadas. Os autores também realizaram ciclos de forças de cisalhamento, intercalando as intensidades de rotação 400 e 900 rpm, no total de cinco ciclos de 13,5 min no total. Foi observada elevada queda do tamanho dos flocos quando a intensidade das forças passava de 400 para 900 rpm; e que, mesmo havendo a refloculação com a redução da intensidade das forças, a capacidade de os fragmentos se reagregarem foi reduzindo com os ciclos para os três experimentos avaliados, (1) com polímero, (2) com polímero e montmorilonita e (3) com polímero e sílica coloidal. A capacidade de floculação, desfloculação e refloculação permaneceu na mesma ordem até o fim do teste, porém mais elevada para os agregados induzidos por polímero catiônico associado com sílica aniônica, seguida pelo polímero associado com a montmorilonita e polímero somente.

O FBRM também foi utilizado por Yoon e Deng (2004) para avaliar, em tempo real, a capacidade de floculação e refloculação de uma suspensão de argila, sob duas intensidades de forças de cisalhamento (300 e 900 rpm). Os autores puderam avaliar a capacidade de floculação e de refloculação de diferentes mecanismos de floculação: (1) simples (C-PAM), (2) dois polímeros, (3) micropartícula e (4) óxido de polietileno com co-fator (PEO); de diferentes peso molecular do polímero e de diferentes densidades de carga. Assim como os autores Alfano et al. (2000), os testes de floculação e refloculação foram realizados adotando ciclos de intensidades de forças de cisalhamento, com 120 segundos cada ciclo, no total de cinco ciclos. Os autores concluíram que, no início da floculação, os sistemas PEO e simples polímeros apresentaram flocos maiores do que os demais sistemas. Entretanto, a refloculação de sistemas não iônico ou de baixa densidade de carga era insignificante após cessarem as forças de cisalhamento. Por outro lado, polímeros com alta densidade de carga, embora não forme flocos grandes, sua capacidade de refloculação era elevada. Os autores concluíram que elevados índices de floculação puderam ser alcançados pelo mecanismo de pontes, polímeros com alto peso molecular e baixa densidade de carga como o caso das poliacrilamidas. Entretanto,

elevada refloculação somente ocorre com polímeros de baixo peso molecular e elevada densidade de carga, mecanismo tipo mosaico (*patch*), em que estão presentes elevadas forças eletrostáticas atrativas entre as partículas. Estes autores também encontraram que o sistema PEO era o mais resistente às forças de cisalhamento, seguido dos sistemas micropartícula, dois polímeros e simples polímero.

### 3.3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.3.1 Materiais

A seguir são listados todos os materiais utilizados neste capítulo.

- a. Polpa kraft de eucalipto com consistência aproximada de 4,5%, branqueada utilizando a tecnologia ECF (*Elemental Chlorine Free*), com alvura comercial (90% ISO), coletada em fábrica de papel após a etapa de refinação. A polpa foi fornecida pela Votorantim Celulose e Papel, unidade Piracicaba.
- b. Solução de carboximetilcelulose de sódio (CMC-Na) 1 g/L. CMC-Na grau farmacêutico apresenta viscosidade baixa, 42 cP, grau de substituição de 0,75% e 0,30% de NaCl, segundo informação do fornecedor. Este produto foi cedido pela empresa BLANVER Farmoquímica Ltda e foi utilizado neste trabalho como substância orgânica dissolvida, lixo aniônico, para ajustar a demanda catiônica do meio de dispersão.
- c. Polieletrólito catiônico (Poliamina) – Foi utilizado poliamina catiônica de baixo peso molecular e alta densidade de carga,  $10^3 - 10^5$  g/mol e 40 – 80%, respectivamente, segundo classificação de Blanco; Negro e Tijiro (2001) e informações do fornecedor. Este produto é comercializado segundo o nome de EKA ATC 4150 e apresenta a função de coagulante

de substâncias dissolvidas e coloidais (lixo aniônico) através de reações de neutralização de cargas. É também conhecido como capturador de lixo aniônico (ATC -*Anionic Trash Catchers*). A solução foi preparada com 0,2%.

A variação da demanda catiônica final foi realizada controlando a dosagem do coagulante (Poliamina). Este tipo de procedimento é realizado nas fábricas, quando este reagente é, normalmente, dosado na recirculação da água branca.

- d. Amido catiônico – Foi utilizado amido catiônico de milho, com grau de substituição mínimo e máximo de 0,035 e 0,042, respectivamente, teor de cinzas máximo de 2,00% e teor de umidade de 14%. Este produto foi fornecido pela Corn Products Brasil e é comercializado sob o nome de FOXHEAD 5835 e apresenta, segundo o fornecedor, 27% de amilose e 73% de amilopectina. A solução foi preparada a 1%.
- e. Cola sintética – Foi utilizada a cola AKD (Dímero de Alquil Ceteno) para colagem interna. Este produto foi fornecido pela empresa EKA Chemicals. A solução foi preparada a 0,5%.
- f. Carga - Carbonato de cálcio precipitado (PCC), em pó, com teor de umidade 0,98%, dimensão média de partícula de 2,06  $\mu\text{m}$  e alvura a seco de 96,7% ISO. Foram dosados 20% de carga mineral (carbonato de cálcio precipitado), base papel seco. Esta dosagem está de acordo com a literatura (ALBINSSON et al., 1995) e com os teores adotados em fábricas de papel de imprimir e escrever do Brasil. O PCC foi fornecido pela empresa *Specialty Minerals* e é comercializado com a denominação Albacar 5970. A solução foi preparada a 20%.
- g. Polímero aniônico, poliacrilamida – A-PAM, com médio peso molecular e média densidade de carga, aproximadamente,  $10^5$ - $10^6$  g/mol e 20%, respectivamente, segundo classificação de Blanco; Negro e Tijiro (2001). O polímero aniônico foi fornecido pela empresa EKA Chemicals e é comercializado sob o nome EKA 7420. A solução foi preparada a 0,1% de

concentração do polímero tal qual. A função do polímero foi de fixar as partículas de finos, orgânicos e inorgânicos, na superfície da fibra.

- h. Sílica coloidal aniônica – Sílica coloidal aniônica, com 15% de sólido, diâmetro de partícula entre 2 – 3 nm e superfície específica de 750 m<sup>2</sup>/g, para máquinas de papéis que operam com sistemas alcalinos e neutros fornecida pela EKA Chemicals. Não foi informada a densidade de carga da amostra. A sílica é comercializada no mercado sob o nome de NP 442. Solução preparada a 1%.

Os reagentes utilizados neste estudo foram de grau analítico. Também foi utilizada água destilada no preparo de soluções e na suspensão de polpa. Soluções:

- a. Solução de NaOH 10 g/L, foi preparada e utilizada para ajuste de pH. O pH de processo adotado nas empresas é levemente alcalino, aproximadamente 7,5. O Valor adotado neste estudo foi de pH 7,5 ±0,5.
- b. Solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1N preparada e utilizada para ajuste de pH.
- c. Solução de cloreto de sódio, 10 g/l, foi utilizada para ajuste da condutividade. Os testes foram realizados a uma condutividade de 100 μS/cm. Valores de condutividade na massa e na caixa de entrada, variam de 150 a 300 μS/cm e de ~250 μS/cm, respectivamente.

Valores de condutividade encontrados na indústria variam de 100 a 600 μS/cm. A condutividade depende da eficiência de lavagem da polpa anterior e da condutividade e, ou, quantidade de água branca recirculada no sistema de água branca. Apesar de o valor adotado no estudo ter sido inferior ao valor médio praticado na indústria, este valor permaneceu fixo de forma que outras variáveis fossem evidenciadas. Originalmente, a suspensão de fibras 0,5% de consistência apresentou condutividade de 52 μS/cm.

A Tabela 3.2 mostra as dosagens dos reagentes adotadas neste estudo. As dosagens foram baseadas em valores reais praticados em fábrica de papel para impressão e escrita.

Tabela 3.2 - Dosagens de reagentes adotados neste estudo e suas respectivas funções e observações

Reagente	Dosagem	Função principal neste trabalho	Observações <sup>24</sup>
Poliamina, kg/t de papel seco	Variável de acordo com a DC* - 0,5 a 1,75	Neutralizador ou coagulante de lixo aniônico	Valor adotado em fábrica ~0,75 kg/t. Pode ser utilizado o policloreto de alumínio (PAC) para esta função.
Amido catiônico, kg/t de papel seco	9,0	Resistência a seco**	Utilizam entre 9 e 10 kg/t de fécula catiônica de mandioca. Parte dessa dosagem é utilizada na emulsão da cola ASA ( <i>Anidrido Alquenil Succínico</i> ) como colóide protetor.
Cola AKD, kg/t de papel seco	0,95	Colagem interna	Uso mais freqüente de ASA na indústria.
Carga PCC	20% da composição do papel seco	Melhorar a qualidade de formação e propriedades ópticas	Pode ser utilizado entre 20 a 30% a depender do tipo de papel a ser fabricado.
Polímero aniônico, kg/t de papel seco	0,1	Retentor de cargas	O mais utilizado na indústria é o de alto peso molecular e baixa densidade de carga.
Sílica aniônica, kg/t papel seco	3	Auxiliar de drenagem	Pode ser usada tanto a sílica aniônica quanto a bentonita anfótera.

\*DC – demanda catiônica; \*\*Na consistência em que o amido foi adicionado, além de contribuir com a resistência a seco do papel, contribui com o equilíbrio de cargas do meio de dispersão.

<sup>24</sup> SILVA, J.S. Notas de reuniões quando em visita à fábricas nacionais de papéis de imprimir e escrever. Janeiro – Fevereiro de 2007.

### 3.3.2 Métodos

#### 3.3.2.1 Caracterização da suspensão de fibras

A caracterização da suspensão de fibras seguirá a ilustração descrita na Figura 3.2.

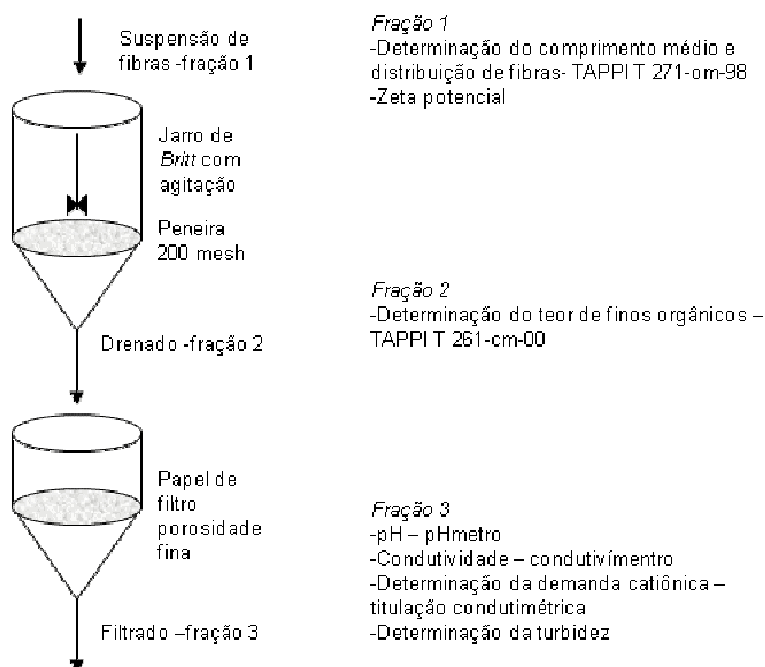


Figura 3.2 - Caracterização da suspensão de fibras.

#### 3.3.2.2 Preparo da suspensão de fibras

A polpa, já refinada, coletada na indústria após a etapa de refino, foi exaustivamente lavada para remoção do excesso de finos e de materiais orgânicos dissolvidos e de partículas coloidais. Após, foi centrifugada por 10 minutos, desagregada manualmente e acondicionada em sacos de polietileno e mantida sob temperatura ambiente. A determinação do teor de umidade foi realizada seguindo a norma TAPPI T 550 – om-98. A quantidade de polpa preparada foi de, aproximadamente, 4kg a.s.



### 3.3.2.3 Comprimento médio de fibras e teor de finos na fração 1

A polpa refinada, depois de preparada conforme descrito no tópico 3.3.2.2 e sem ajuste de pH, condutividade e demanda iônica, foi avaliada no analisador de fibras *Fiber Quality Analyser LDA02* com o objetivo de determinar as características físicas das mesmas: comprimento médio de fibra, “coarseness” e teor de finos, dentre outros parâmetros. Foi seguida a metodologia TAPPI T 271-om-98. A análise foi realizada sem ajuste de pH, condutividade e de demanda catiônica.

### 3.3.2.4 Determinação do potencial Zeta na fração 1

A determinação do potencial zeta foi realizada após ajuste de pH, condutividade e demanda iônica, na consistência de 0,5%. A determinação foi realizada com o equipamento *Mütek SZP-06* fabricado pela BTG. A Figura 3.3 mostra a foto do equipamento utilizado.



Figura 3.3 – Medidor do potencial zeta *Mütek SZP-06*.

### 3.3.2.5 Determinação do teor de finos orgânicos na fração 2

O teor de finos da polpa também foi determinado utilizando o jarro de *Britt* seguindo o método adaptado da Tappi T 261-cm-00. A Figura 3.4 mostra o equipamento Jarro de *Britt* utilizado nos testes.

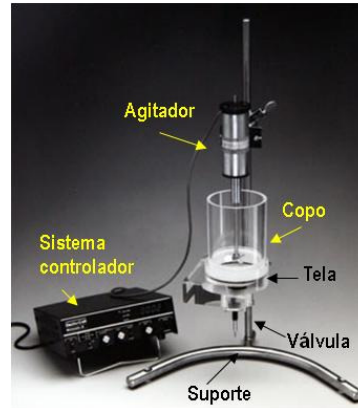


Figura 3.4 – Jarro de *Britt* para determinação da retenção e do teor de finos da polpa.

O Jarro de *Britt* é composto de um agitador, um copo rosqueável com tela removível de 200 mesh, um suporte e um sistema controlador do número de rotações por minuto e do sentido de rotação. Abaixo do copo, existe uma válvula que é aberta no momento da operação de drenagem. A altura do agitador em relação à tela localizada no fundo do copo é regulável. No copo onde foram feitas as análises, existiam três defletores com o objetivo de aumentar a turbulência simulando as forças de cisalhamento presentes em máquinas de papéis comerciais.

O procedimento deu-se conforme descrito a seguir. Inicialmente, 30g de polpa a.s. foram desagregadas à consistência de 2% em 30.000 rpm. Após, adicionou-se água destilada até completar 10 litros ajustando a consistência para, aproximadamente, 0,5%.

A consistência foi determinada para 3 amostras de 100g, aproximadamente, da suspensão que foram filtradas em papéis de filtro previamente tarado.

Para determinação dos finos, foram adicionados 0,5mL de *Orotan* com o objetivo de manter os substratos dispersos. A adição de *Orotan* ocorreu também na água de lavagem da polpa agitada em jarro de *Britt*.

O conteúdo de 500 mL de amostra foi colocado sob agitação no Jarro de *Britt* numa rotação de 750 rpm. Após, as fibras remanescentes, sem finos, foram coletadas em papel de filtro, secas em estufa  $105\pm 3$  °C até peso constante e pesadas para realização dos cálculos. Foram feitas 6 lavagens com água destilada na presença de *Orotan* ou até a água drenada não apresentar finos visíveis, ou seja, turbidez próximo a da água.

O teor percentual de finos foi dado pelas Equações 3.1 e 3.2. Foi calculada a média de três determinações.

Determinação do peso seco da amostra:

$$PS = (PU * CST) \quad \text{Equação 3.1}$$

Em que: *PS* - Peso seco da alíquota, g; *PU* - Peso úmido da alíquota, g; e *CST* - Consistência média da suspensão de fibra, %.

Determinação do teor de finos:

$$F = \left[ \frac{(PS - PR)}{PS} * 100 \right] \quad \text{Equação 3.2}$$

Em que: *F* - teor de finos, %; *PS* - peso seco da alíquota, g; e *PR* - peso seco do resíduo do jarro, g.

### 3.3.2.6 Determinação do pH na fração 3

A determinação do pH foi realizada com o auxílio de o pH-metro *MP120pH Meter* da Mettler Toledo seguindo metodologia do fornecedor do equipamento. Como o pH foi mantido em  $7,5\pm 0,5$ , o ajuste foi realizado com soluções de ácido sulfúrico ou hidróxido de sódio, conforme o caso.

### 3.3.2.7 Determinação da condutividade na fração 3

Foi realizada com o auxílio de um condutímetro *Sension 156* da HACH seguindo metodologia do fornecedor do equipamento.

### 3.3.2.8 Determinação da demanda catiônica para substâncias orgânicas dissolvidas e coloidais na fração 3

Neste trabalho, para determinação da demanda iônica foi utilizado o equipamento *Mütek PCD-03 Particle Charge Detector* da BTG (Figura 3.5A). Para determinação da demanda, o equipamento deve ser associado a um titulador automático, o *Mütek PCD-T3 Titrator Three*, também da BTG (Figura 3.5B). Como a carga líquida da suspensão de fibras em meio aquoso se apresenta negativa, a demanda será catiônica e o polímero utilizado foi o cloreto de polidialildimetil amônio (Poli-DADMAC) com concentração de 0,001N.

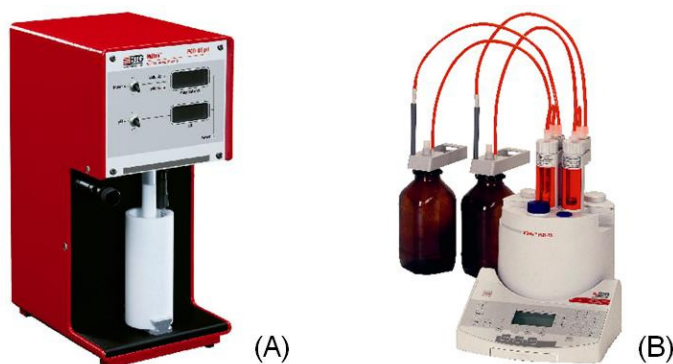


Figura 3.5 – (A) Medidor da demanda catiônica *Mütek PCD-03 Particle Charge Detector* da BTG e (B) Acessório para o medidor da demanda catiônica *Mütek PCD-T3 Titrator Three* da BTG.

### 3.3.2.9 Determinação da turbidez

A turbidez, em NTU, é uma técnica bastante utilizada para avaliação de sistemas de retenção na química da parte úmida da máquina de papel por permitir uma resposta rápida do comportamento do sistema. A turbidez apresenta uma forte correlação com a retenção de finos e carga na formação da folha. A relação é inversa, ou seja, quanto menor a turbidez, maior a retenção (BEGALA, 1992)<sup>25</sup>. Dessa forma, ao invés da retenção de primeiro passo, a turbidez foi adotada para avaliação dos testes neste trabalho e foi determinada com um turbidímetro 2100P da Hexis, seguindo procedimento sugerido pelo fabricante. Com isso, pode-se alcançar resultados rápidos para os testes realizados.

### 3.3.2.10 Preparo das suspensões

Antes de cada bateria de testes, foram preparados 10 litros de suspensão de fibras com consistência de 0,5%, pH de  $7,5 \pm 0,5$  e teor de finos médio de 15% conforme determinação no Jarro de *Britt* (Tópico 3.3.2.5). A suspensão preparada era deixada em repouso por, aproximadamente, 30 min para alcançar o equilíbrio. O teor de finos considerado foi o original da polpa após exaustiva lavagem seguida de centrifugação.

O ajuste da demanda catiônica foi realizado através da dosagem de solução de carboximetilcelulose de sódio (CMC-Na) com concentração de 1 g/l. Para o ajuste foi desenvolvida uma curva de dosagem de demanda catiônica versus mg de CMC-Na por volume de água branca drenada. Para tanto, foram coletadas cinco amostras de 100 mL da suspensão de fibras, com pH e condutividade previamente ajustados. As dosagens consideradas foram 0,0; 1,0; 5,0; 7,5 e 10,0 mg CMC-Na por 100 mL de água branca.

Depois de encontrada a curva, foi dosado no sistema o volume de solução de CMC-Na necessário para alcançar o valor de demanda catiônica desejado.

---

<sup>25</sup> BEGALA, A. J. **Papermaking process with improved retention and drainage**. US Patent #5098520 United States. Nalco. 1992. Disponível em: <<http://www.freepatentsonline.com/5098520.html>>. Acesso em: 06 jan. 2007.

### 3.3.2.11 Testes de retenção e drenagem

O sistema adotado para a realização dos testes de retenção e drenagem foi o sistema complexo com nano e micropartículas. Os testes foram realizados no equipamento de Jarro de *Britt*.

Para cada teste, foram utilizados 800 mL de suspensão de fibras com pH, condutividade, demanda catiônica e temperatura ajustados.

Todos os testes de retenção e drenagem com nanopartículas foram realizados seguindo a ordem de adição de reagentes e os tempos de retenção descritos na Tabela 3.3. Nos testes, o tempo entre a adição do amido catiônico e do retentor foi de 20 segundos.

Após a abertura da válvula, eram esperados 5 segundos e, então, coletado um volume de água branca correspondente a 9 a 10 segundos de escoamento da mesma. Esse procedimento foi adotado em todos os testes.

Tabela 3.3 – Ordem de adição de reagentes e tempos de retenção para os testes de retenção com nanopartículas

Tempo, s	Atividade
0	Início da agitação da suspensão de fibras com todos parâmetros ajustados no rpm desejado, seguida da adição do coagulante
5	Adição do amido catiônico
10	Adição da cola sintética
15	Adição da carga inorgânica
25	Adição do polímero aniônico
35	Adição da sílica coloidal
40	Parada da força de cisalhamento (rpm) e abertura da válvula de drenagem
45	Início da coleta da água branca
55	Fim da coleta da água branca

A retenção de partículas em cada teste foi determinada com a determinação da turbidez da água branca drenada.

A drenagem foi medida através do volume escoado para o tempo de escoamento de 10 segundos.

Os testes foram realizados próximos do ponto zero de demanda final, entre -15 e -10 mEq/L. Esta situação não é a praticada na indústria. Os valores praticados em escala industrial para demanda na caixa de entrada situam-se em torno de 50 mEq/L segundo informações de fábrica<sup>26</sup>.

As condições adotadas para esses testes foram: (a) pH ajustado em  $7,5 \pm 0,5$ ; (b) Condutividade ajustada em  $100 \mu\text{S}/\text{cm}$ ; (c) Demanda catiônica ajustada para 50 mEq/L; (d) Potencial zeta da suspensão  $-78,8 \text{ mV}$ ; e (e) Temperatura  $23 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Os testes foram realizados em duplicata, ambos considerando as condições acima. Para cada teste foi preparada uma suspensão.

Testes:

1. Dosagens do coagulante de 0,5; 0,75; 1,25; 1,5 e 1,75 kg/ton de papel produzido;
2. Dosagens do coagulante de 0,5; 1,25; 1,5; 2,0 e 2,5 kg/ton de papel produzido;
3. Para o estudo do efeito de força de cisalhamento na retenção de partículas, as rotações de 450 e 900 rpm foram adotadas.

Todos os testes foram realizados com água destilada.

---

<sup>26</sup> SILVA, J.S. Notas de reuniões quando em visita à fábricas nacionais de papéis de imprimir e escrever. Janeiro – Fevereiro de 2007.

## 3.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.4.1 Caracterização da suspensão de fibra

A caracterização da suspensão de fibras, especialmente no que diz respeito aos parâmetros teor de finos, demanda catiônica, potencial zeta, pH, condutividade e turbidez, consiste em uma etapa importante antes da realização dos testes de retenção. Com esta caracterização, será possível simular uma suspensão modelo controlada para estudos posteriores de retenção de partícula.

Os parâmetros como pH e condutividade, foram facilmente ajustados com soluções de hidróxido de sódio ou ácido sulfúrico, e solução de cloreto de sódio, respectivamente. Por outro lado, considerando a concentração de substâncias orgânicas dissolvidas, a qual foi avaliada pela demanda catiônica do sistema, o carboximetil celulose de sódio (CMC-Na) mostrou ótima resposta ao ajuste deste parâmetro, apresentando elevada correlação,  $R^2 = 0,9973$ , (Figura 3.6). Na prática, o CMC-Na é utilizado na formulação do revestimento de papéis e é considerado um dos aditivos que mais contribuem com a elevação da demanda catiônica do sistema.

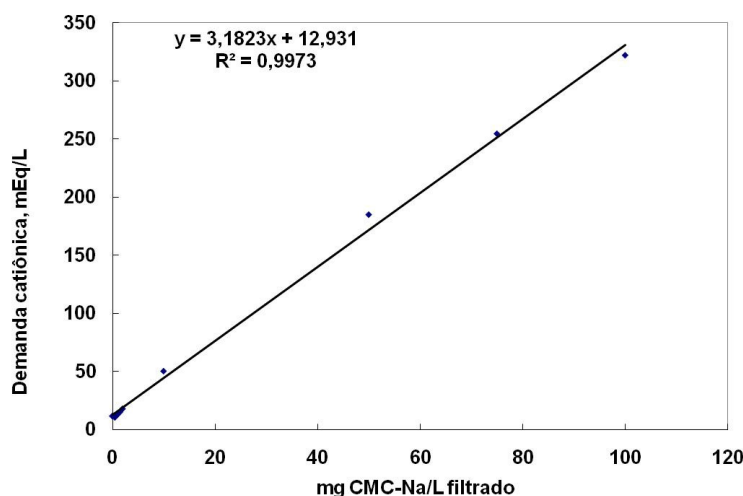


Figura 3.6 – Curva para ajuste da demanda catiônica (DC) inicial do sistema com solução de carboximetilcelulose de sódio (CMC-Na).



A Tabela 3.4 mostra os resultados das análises das polpas após coleta na máquina e depois de lavada e centrifugada; e das frações 1, 2 e 3, com ajuste de demanda catiônica. A determinação do teor de finos foi realizada sem ajuste da demanda catiônica, fração 2.

As repetições, bem como os desvios padrões e os coeficientes de variação para a análise de fibras em *Kajaani* e para o teor de finos em Jarro de *Britt* se encontram nas Tabelas A1 e A2 do APÊNDICE A, respectivamente.

Os resultados encontrados para a análise de fibras em *Kajaani* se encontram próximos aos valores encontrados na literatura para polpa branqueada de eucalipto (SILVA et al., 1997): comprimento médio de fibra entre 0,74 e 0,84 mm; número de fibras/g entre 14,64 e 21,7 milhões; *Coarseness*<sup>27</sup> entre 7,45 e 9,55 mg/100m de fibra.

O valor médio de teor de finos orgânicos encontrado com o Jarro de *Britt*, embora maior do que a faixa de valor encontrado para polpa branqueada de eucalipto nacional, não refinada, 9 a 12%<sup>28</sup>, se encontrou relativamente próximo, 15,50%. A explicação para esse valor mais elevado pode ser devido à polpa já ter sido refinada, diferentemente das polpas avaliadas no estudo de Silva et al. (1997). O refino consiste em uma etapa mecânica que, dependendo da sua intensidade, pode haver geração de finos devido à remoção da parede celular e, ou, quebra das fibras.

Valor de potencial zeta da suspensão foi de, aproximadamente, -25mV em razão do alto valor de condutividade apresentado por essa suspensão, 619  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (Tabela 3.4).

Pode-se verificar na Tabela 3.4 o fenômeno da compressão da dupla camada elétrica devido à elevada concentração de eletrólitos no meio de dispersão dada pelo valor da condutividade. Para a suspensão de fibras coletada na máquina, os valores de condutividade e de potencial zeta foram 619 $\mu\text{S}/\text{cm}$  e de -24,8mV, respectivamente. Por outro lado, como a condutividade média da suspensão modelo

---

<sup>27</sup> Peso por comprimento de fibra.

<sup>28</sup> SILVA, J.S. Notas de reuniões quando em visita à fábricas nacionais de papéis de imprimir e escrever. Janeiro – Fevereiro de 2007.

foi de 99,7  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , a suspensão apresentou mais eletronegativa, com potencial zeta de -78mV.

Tabela 3.4 – Resultados das análises de polpa e das frações 1, 2 e 3

	<i>Polpa após coleta na máquina*</i>	<i>Polpa lavada e centrifugada**</i>	<i>Fração 1***</i>	<i>Fração 2</i>	<i>Fração 3***</i>
Comprimento médio, mm	-	0,77	-	-	-
Largura, $\mu\text{m}$	-	16,73	-	-	-
# de fibras/g, $10^6$	-	24,63	-	-	-
<i>Coarseness</i> , mg/100m	-	6,4	-	-	-
Potencial zeta, mV	-24,8	-	-78	x	-
Teor de finos, %	-	-	-	15,50	-
pH	7,65	-	-	-	8,41
Condutividade, $\mu\text{S}/\text{cm}$	619	-	-	-	99,7
Demanda catiônica, mEq/L	35,5	-	-	-	8,75
Turbidez, NTU	-	-	-	-	47,4
Temperatura, °C	26,9	-	-	-	25,1

\*Resultados medidos após resfriamento; \*\*Polpa com teor a.s. 26,7%; \*\*\*Suspensão após ajuste de pH e condutividade.

Valores comuns de condutividade para máquina de papel se encontram entre 400 e 600  $\mu\text{S}/\text{cm}^{28}$ . Estes valores pode ser conseqüência do recebimento de polpa que foi submetida à baixa eficiência de lavagem em fábrica de papel integrada ou do maior grau de fechamento do circuito de água branca da máquina. Segundo Ojala (2006), valores elevados de condutividade podem afetar negativamente a eficiência da retenção de cargas em razão da redução do comprimento do polímero. Essa redução se deve a sua contração ou redução da densidade de carga da superfície das fibras devido à compressão da dupla camada elétrica (RADTCHENKO; PAPASTAVROU; BORKOVEC, 2005). Por outro lado, valores controlados, elevados

ou não, garantem que o processo de retenção ocorra de maneira uniforme (OJALA, 2006).

### **3.4.2 Efeito da dosagem do coagulante na retenção de partículas e na drenagem**

Não é comum na literatura estudar o processo de retenção adicionando grande variedade de aditivos da química da parte úmida no mesmo ensaio. A avaliação de um aditivo com a amostra de suspensão de fibras de fábrica, na qual já pode ter sido adicionado alguns aditivos, é comum quando se deseja encontrar um produto substituto ou otimizar algum dos aditivos. Neste trabalho, a opção escolhida foi a de adotar um sistema de floculação, adicionar sequencialmente os aditivos e estudar os efeitos já mencionados.

A Figura 3.7 mostra os resultados do efeito da dosagem de coagulante na retenção de partículas, medido pelos valores de turbidez da água branca, para as condições fixas de pH  $7,5 \pm 0,5$ , de condutividade de  $100 \mu\text{S}/\text{cm}$  e de demanda catiônica inicial de  $50 \text{ mEq}/\text{L}$ .

Como se pode observar na Figura 3.7, a redução da demanda catiônica pela dosagem do neutralizador poliamina, reduziu os valores da turbidez da água branca até um valor de demanda catiônica em torno de  $3,0 \text{ mEq}/\text{L}$ . A partir deste ponto, houve inversão das condições do sistema, refletindo num aumento da turbidez da água branca e, portanto, na redução da eficiência de retenção de partículas.

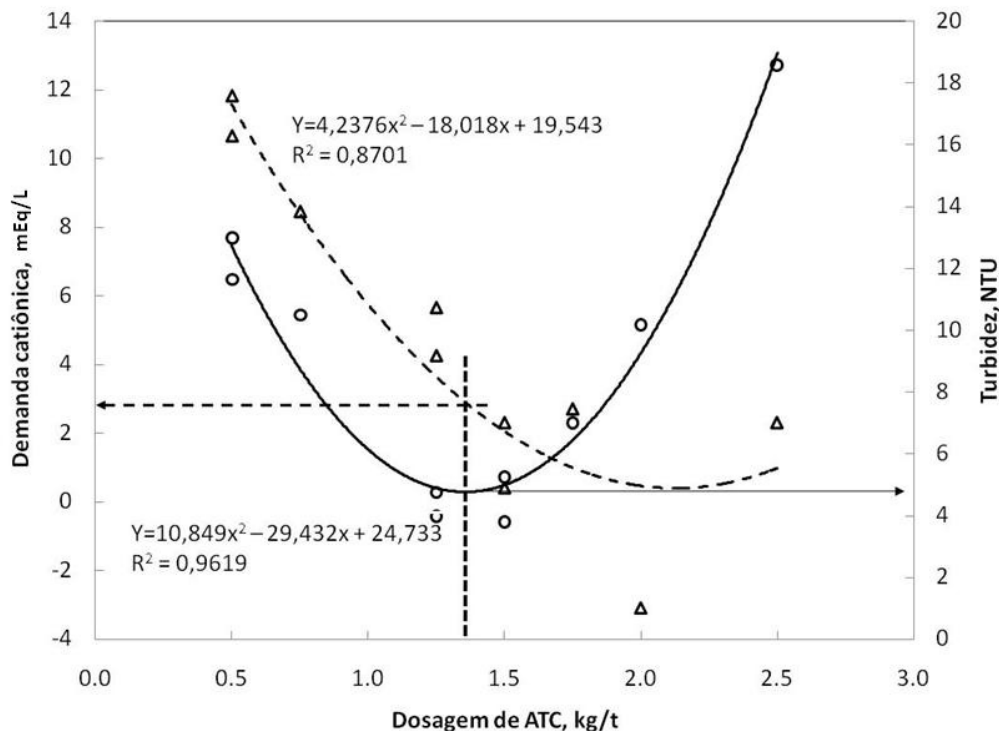


Figura 3.7 - Efeito da dosagem de coagulante na demanda catiônica e na turbidez da água branca. Dosagens base papel seco: amido, 9 kg/t; cola AKD, 0,95 kg/t; carga PCC, 20% base papel seco; polímero aniônico, 0,1 kg/t; sílica aniônica, 3 kg/t.

A redução dos valores de turbidez da água branca com a adição do polímero coagulante pode ser atribuída às reações de complexação do coagulante com as substâncias orgânicas dissolvidas, principalmente CMC-Na, neutralizando-as, favorecendo a atuação do polímero retentor através da flocculação por pontes para valores de demanda mais elevados, em torno de 10 mEq/L (Figura 3.7). Por outro lado, a adição de excesso do coagulante promoveu a redispersão desses agregados, invertendo a carga do sistema e, portanto, voltando a se elevar os valores de turbidez. Resultados semelhantes foram encontrados por Dunham; Sherman e Alfano (2002), utilizando o polidialildimetil amônio (Poli-DADMAC) como polímero de baixo peso molecular e elevada densidade de carga. Nesta situação, a redispersão das substâncias orgânicas dissolvidas pode também ter contribuído para redução da eficiência de atuação do agente de retentor.

Um aspecto importante a ser observado é a possibilidade de o amido catiônico ter atuado como agente coagulante das substâncias orgânicas dissolvidas, conforme sugerido por Rojas e Neuman (1999), especialmente, para baixas dosagens do polímero utilizado como coagulante (Poliamina). As possíveis reações que ocorreram, preferencialmente, entre as substâncias coloidais e dissolvidas e o amido ao invés das interações eletrostáticas com os sítios negativamente carregados das superfícies do material fibroso, foram ajudadas pela baixa consistência em que normalmente são realizados os testes de laboratório (0,5%), quando comparada com a consistência que é freqüentemente empregada em escala comercial no ponto de adição do amido catiônico (~4,5%).

Pode ser verificado pelos resultados que as condições do presente sistema próximo à neutralidade do meio de dispersão é muito sensível à variações, passando de uma condição favorável de retenção para outra oposta. Em fábricas de papel pode ser verificado que a demanda catiônica praticada está entre 50 e 60 mEq/L na caixa de entrada, ponto antes da formação da folha na mesa plana e onde já foram adicionados todos os aditivos. Desta forma se garante que não ocorrerá a inversão do sistema e a atuação do agente de retenção será através de floculação por pontes.

Parte do amido catiônico, em concentrações mais elevadas do agente coagulante, pode também ter formado complexos com o polímero aniônico reduzindo assim a sua eficiência. Adicionalmente, o polímero catiônico utilizado como neutralizador do lixo aniônico, adicionado em excesso, pode, também, ter atuado sobre o retentor de carga. Para o sistema estudado, valores de demanda inferiores a 5 mEq/L não são favoráveis à retenção de cargas, o que pode ser mostrado com o aumento dos valores de turbidez.

A Figura 3.8 mostra o efeito da dosagem do coagulante na drenagem da suspensão de fibras avaliada pela velocidade de escoamento em mL/s.

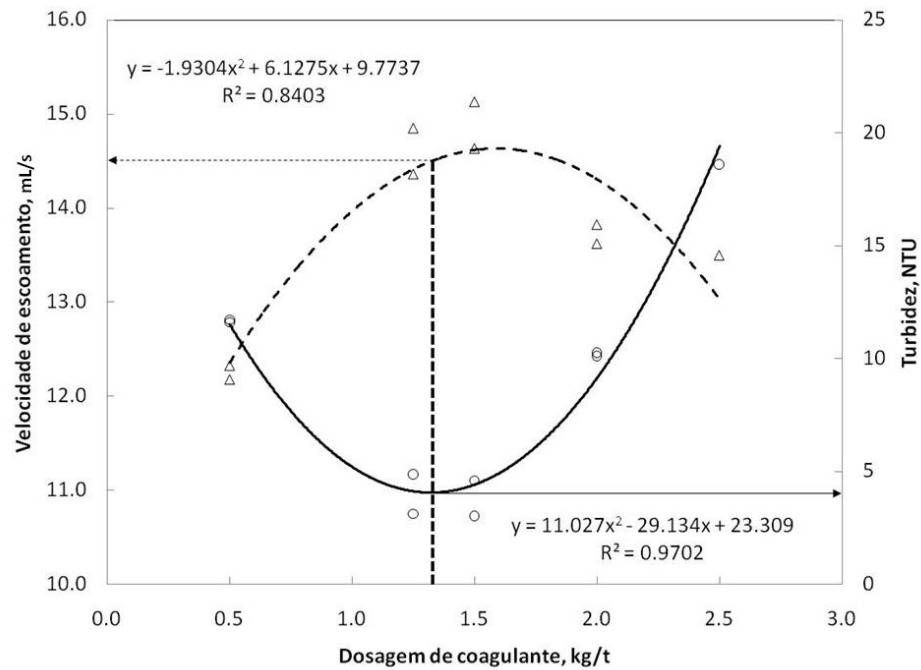


Figura 3.8 - Efeito da dosagem de coagulante na drenagem do sistema.

Como pode ser observado, existe um ponto ótimo de dosagem para os dois parâmetros avaliados que não são coincidentes. O valor mínimo de turbidez se dar à dosagem de 1,3 kg/t de coagulante. Enquanto que o máximo de escoamento ocorre com a dosagem de 1,6 kg/t de coagulante. Ambos calculados a partir da derivada primeira da equação. Dessa forma, para que o sistema de retenção não seja comprometido, dosagens de coagulante inferior a 1,3 kg/t devem ser adotadas.

As Tabelas A 3 e A 4 do APÊNDICE A apresentam as repetições do estudo do efeito da dosagem de coagulante na retenção de partículas e drenagem da suspensão, respectivamente.

### 3.4.3 Efeito de forças de cisalhamento na demanda catiônica e na turbidez da água branca

A Figura 3.9 mostra o efeito das forças de cisalhamento na demanda catiônica e na turbidez da água branca, para valores de cisalhamentos correspondentes a rotação no jarro de *Britt* de 450 e 900 rpm.

Pode-se observar que a ação mecânica pode ter causado rompimento dos flocos com liberação de partículas, aumentando a turbidez da água branca de 12,3 para 36,8 NTU para forças de cisalhamento correspondentes à 450 e 900 rpm, respectivamente. A liberação de finos orgânicos e inorgânicos pode ter ocorrido tanto pelo arrancamento dessas partículas, quanto pela quebra das cadeias dos polímeros devido ao choque entre flocos e destes contra as paredes e com os defletores do jarro de *Britt*. Como houve redução da demanda catiônica de 11,2 para 7,8 mEq/L com o aumento dessas forças, é possível que a quebra tenha ocorrido nas cadeias de polímeros catiônicos, poliamina e amido, este último em maior proporção. Em sistemas com alto grau de cisalhamento, são necessários polímeros retentores com alto poder de adsorção e elevada energia de ligação. Isto é possível com o alto grau de substituição existentes nos polímeros mais modernos (BROUILLETTE et al., 2005). A ramificação dos polímeros retentores também pode ser uma alternativa para aumentar a resistência desses ao cisalhamento.

A Tabela A 5 do APÊNDICE A apresenta as repetições do estudo do efeito do cisalhamento na retenção de partículas.

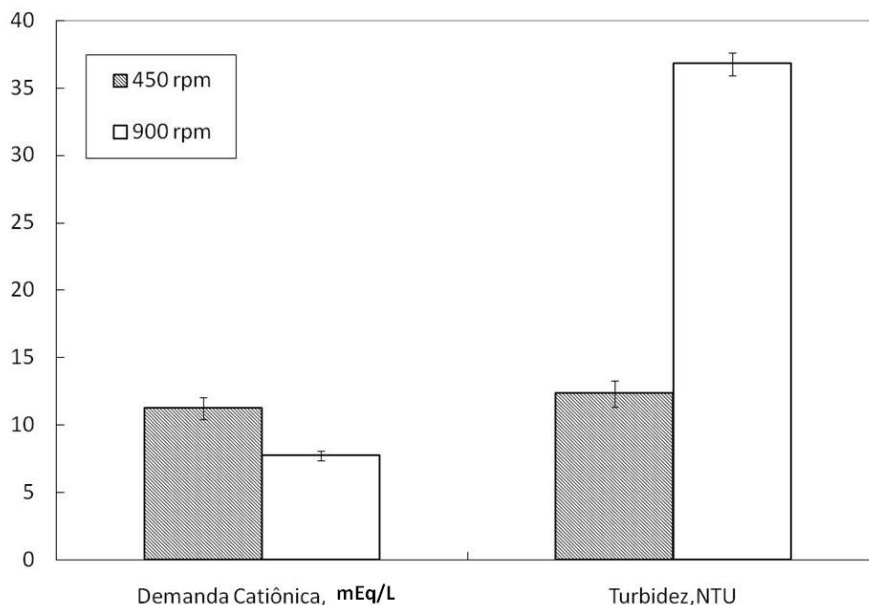


Figura 3.9 – Efeito de forças de cisalhamento na demanda catiônica e na turbidez da água branca. Dosagens base papel seco: ATC, 0,5 kg/t; amido, 9 kg/t; cola AKD, 0,95 kg/t; carga PCC, 20% base papel seco; polímero aniônico, 0,1 kg/t; sílica aniônica, 3 kg/t.

A Tabela A 5 do APÊNDICE A apresenta as repetições do estudo do efeito do cisalhamento na retenção de partículas.

### 3.5 CONCLUSÕES

Amostra de polpa branqueada de eucalipto foi preparada e caracterizada para ser utilizada como suspensão modelo para estudos de retenção de partículas e de drenagem da água utilizando o aparelho de jarro de *Britt*. Os efeitos da dosagem de coagulante e da força de cisalhamento nessas variáveis foram estudados.



A partir dos resultados alcançados pode-se concluir que:

- O sal de carboximetilcelulose desenvolveu ótimo papel quando utilizado como substância orgânica dissolvida para ajuste da demanda catiônica de sistemas modelos para testes de retenção de partículas e drenagem da suspensão;
- A retenção de partículas alcançou melhor resultado quando a carga líquida do sistema se encontrava ainda negativa (demanda catiônica de aproximadamente 3 mEq/L). Nesta condição, a drenagem da suspensão não foi a máxima para o sistema em questão. Demandas próximas a zero reduziram de forma significativa a eficiência de retenção de partículas;
- O estudo mostrou que, para se trabalhar com segurança, os valores de demanda catiônica devem ser maiores do que o valor de demanda correspondente ao máximo de retenção de partículas (turbidez mínima), sem comprometer a drenagem do sistema;
- Resultado mais favorável de retenção de partículas foi alcançado para o sistema em que foi aplicada menor intensidade de forças de cisalhamento, quando comparado ao resultado alcançado pelo sistema em que foram aplicadas forças de cisalhamento de maior intensidade.

## **4 PRINCIPAIS MATERIAIS, PROCEDIMENTOS E TÉCNICAS UTILIZADAS NO ESTUDO DE POLIANFÓTERO**

### **4.1 Introdução**

Serão descritos aqui os principais procedimentos utilizados para a preparação de superfícies modelos de sílica e de filme de celulose. As superfícies modelos têm como objetivo simular os fenômenos cinéticos e de adsorção em nível molecular de forma a esclarecer tais fenômenos em interface sólido-líquido. Por exemplo, os filmes de celulose têm como objetivo simular a superfície de uma fibra nos experimentos de adsorção em balança microgravimétrica com cristal de quartzo. Fibras de polpa branqueada de eucalipto também foram preparadas para serem utilizadas em testes de adsorção de polímero e em testes de resistência do papel.

Várias técnicas foram utilizadas na realização deste trabalho. Entretanto, neste capítulo serão descritos os princípios fundamentais das principais técnicas: balança microgravimétrica (QCM-D), microscopia de força atômica (AFM), espalhamento dinâmico da luz (DLS) e medidor de densidade de carga (PCD).

### **4.2 Materiais e procedimentos**

#### **4.2.1 Superfícies modelos**

Neste trabalho foram utilizados três tipos de superfícies modelos nos experimentos de adsorção em interface sólido-líquido: filmes finos de celulose e substrato de sílica para teste de adsorção em escala nanogravimétrica (QCM-D); e substrato de sílica para estudo da camada adsorvida com a técnica de microscopia (AFM).

## 4.2.2 Filmes finos de celulose

Os filmes finos de celulose foram desenvolvidos a partir de Avicel, celulose microcristalina (CMC) adquirida da *Fluka BioChemika*. O procedimento utilizado para confecção desses filmes foi o sugerido por Gunnars; Wågberg e Cohen Stuart (2002).

A preparação dos filmes de celulose exigiu dois outros procedimentos prévios: (a) limpeza dos cristais de quartzo revestidos com ouro e (b) preparação da solução de celulose.

### 4.2.2.1 Limpeza dos cristais de quartzo revestidos com ouro

No caso de sensores revestidos com substrato de ouro sem uso, foi seguido o procedimento de limpeza recomendado pelo fabricante, Q-Sense, Suécia. Inicialmente, esses sensores foram submetidos à luz UV de ozônio por 15 min seguido por imersão em solução de limpeza na proporção em volume de 5:1:1 de água Milli-Q, solução de amônia 25% e solução de peróxido de hidrogênio 30%, respectivamente. Essa mistura, juntamente com os sensores, foi aquecida a 75 °C por 10 min. Após, os sensores foram lavados com água Milli-Q, secados com nitrogênio e tratados novamente com luz de ozônio-UV por mais 15 min imediatamente antes do seu uso. Neste caso, os sensores já estão prontos para iniciar o processo de revestimento com filme de celulose.

Entretanto, no caso de reaproveitamento de sensores usados (após os teste de adsorção), a limpeza dos mesmos recebeu um pré-tratamento com enzimas antes do procedimento descrito anteriormente. Como opção para limpeza dos sensores usados, além da sugerida pelo fabricante, a imersão em solução de “piranha” (7:3, ácido sulfúrico concentrado e peróxido de hidrogênio 30%, v/v) era também utilizada no laboratório da Universidade do Estado da Carolina do Norte para essa finalidade. Entretanto, ambas as soluções de limpeza apresentavam desvantagens sob o meu ponto de vista, especialmente com relação ao tempo demandado e à dificuldade de remoção do filme de celulose, podendo danificar as superfícies dos sensores, os quais são de custo elevado. O tratamento enzimático antecedendo ao tratamento

químico com a solução de limpeza do fabricante foi desenvolvido e proposto pela primeira vez nesta pesquisa e, posteriormente, foi apresentado no 10<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Polímeros<sup>29</sup>, em cujo artigo pode-se obter maiores detalhes sobre o procedimento proposto. A Figura 4.1 ilustra o roteiro sugerido para os tratamentos enzimático e químico.

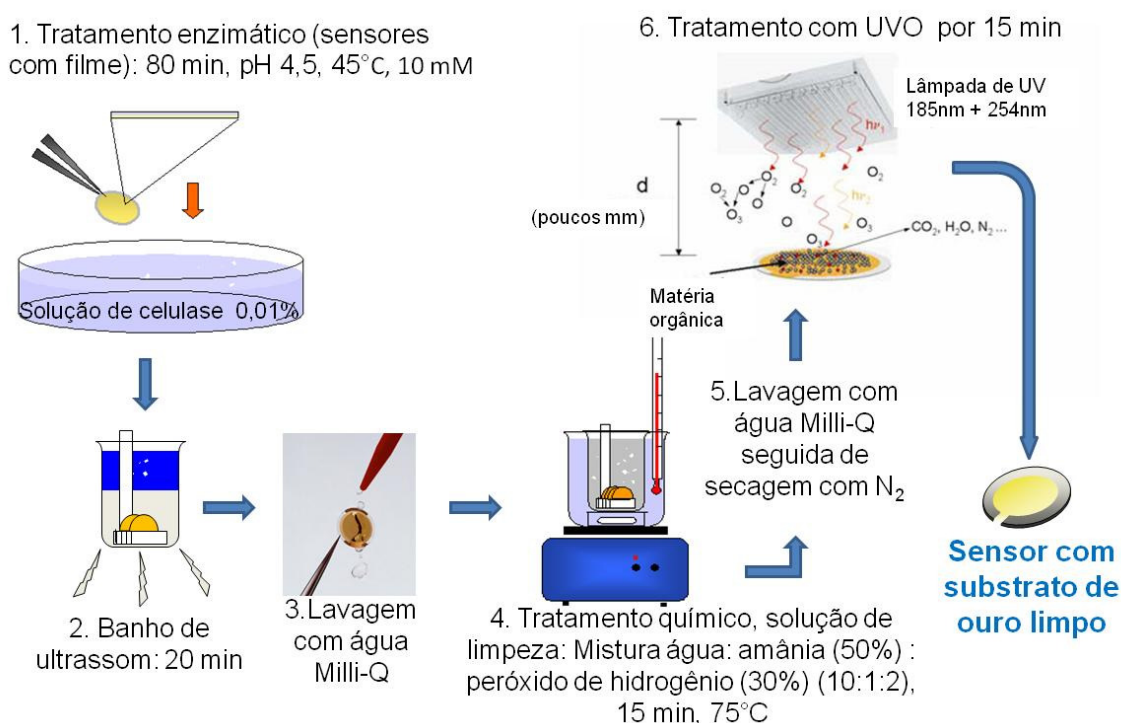


Figura 4.1– Tratamento enzimático utilizado para limpeza dos sensores usados nos testes de adsorção, antecedendo a limpeza química.

Em linhas gerais, a remoção do filme de celulose da superfície do substrato de ouro para posterior reuso do mesmo foi facilitada e abreviada pela imersão dos sensores em uma mistura de 40 mL de solução de NaCl 10 mM com 1 mL de 0,4% p/v da solução de mistura enzimática de celulase da espécie *Aspergillus*. A enzima foi adquirida da Sigma (Sigma C2605-50 mL, 095K0723). Os sensores ficaram imersos

<sup>29</sup> SILVA, D. J.; ROJAS, O. J.; HUBBE, M. A.; PARK, S. W. Enzymatic treatment as a pre-step for remove cellulose films in sensors. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS 10., **Anais...** Foz do Iguaçu, PR, Brasil, 2009.

por 80 min a 45°C, seguido de banho de ultrassom por 20 min, lavagem com água Milli-Q para remoção do filme de celulose solto, e posterior secagem com nitrogênio. Após, os sensores foram tratados com a solução química sugerida pelo fabricante, seguida de lavagem com água Milli-Q e secagem com nitrogênio. Antes de serem usados, os sensores já sem o filme eram submetidos ao banho de luz ozônio por 15 min. A média do ângulo de contato das superfícies dos sensores de ouro limpas, utilizando o método da gota de água, situou-se entre 6,4° e 7,1°.

Durante o desenvolvimento deste procedimento, foram testadas duas concentrações de sal, 0,1 e 10 mM NaCl. Foi verificado que o tempo necessário para a remoção do filme de celulose, controlado a partir da determinação do ângulo de contato durante a atividade enzimática a cada 10 min, era o mesmo, ou seja, 80 min.

#### **4.2.2.2 Preparação da solução de celulose**

Para preparação da solução de celulose foi seguido o procedimento desenvolvido por Gunnars; Wågberg e Cohen (2002). A solução de celulose foi preparada misturando 0,05 g de celulose microcristalina (CMC) com 2,5 mL de N-metilmorfolina 50% (NMMO) adquirida da Aldrich. A mistura foi submetida à temperatura de 115 °C por, aproximadamente, 10 min, sob constante agitação até a completa dissolução da CMC (GUNNARS; WÅGBERG; COHEN, 2002). A Figura 4.2 mostra o procedimento geral de preparação de filmes de celulose sobre substrato de ouro. Após a dissolução da CMC, 5 mL de dimetil sulfóxido (DMSO), adquirida da Fisher Chemical, foram adicionados para ajuste da viscosidade. Em paralelo, os sensores de cristal de quartzo revestidos com ouro, foram preparados para receber a solução de celulose. Como a densidade de carga líquida da superfície desses sensores limpos e a solução de celulose são negativas, fez-se necessário o uso de uma solução de polímero com carga líquida positiva como ancorador. Com esta finalidade, foram utilizados 20 mL de solução de polivinilamina (PVAm) da BASF, na concentração de 100 mg/L. Em placas de Petri, os sensores foram imersos nessa solução por 20 min, seguido por lavagem com água ultrapura e secagem com nitrogênio. Finas camadas de solução de celulose, a 50°C, revestiram as superfícies dos substratos de ouro utilizando a técnica de *spin-coating*. Duas gotas da solução

filtrada foram necessárias para o revestimento completo de cada superfície. Antes de iniciar o processo de *spin-coating* para remoção do excesso da solução, 5 segundos eram esperados para adsorção do polímero celulose dissolvido na camada de polímero PVAm. O processo de *spin-coating* era realizado em 40 segundos, sendo 10 segundos para alcançar a velocidade de rotação, 5000 rpm, e 30 segundos nesta velocidade. Outros 10 segundos eram necessários para o equipamento paralisar.

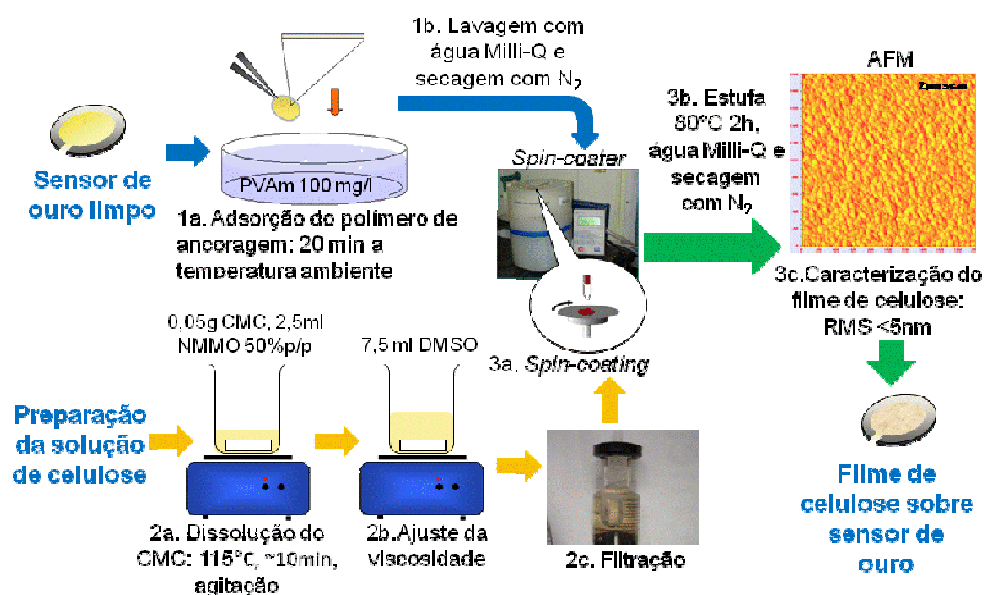


Figura 4.2 – Procedimento de preparação de filmes finos de celulose.

As superfícies dos filmes depositadas eram planas e uniformes e os filmes eram ultrafinos. A espessura média dos filmes, medida por elipsometria, era de 15 nm (SONG, 2008). As rugosidades dos filmes modelos secos foram menores do que 5 nm de acordo com os resultados de RMS (*root-mean-square*) medidas pela técnica de AFM (Figura 4.3). A média das medidas do ângulo de contato, 26°, estava de acordo com a literatura (GUNNARS; WÅGBERG; COHEN, 2002; SONG, 2008). A medida era realizada após a secagem dos filmes à vácuo, à temperatura de 43°C, durante à noite.

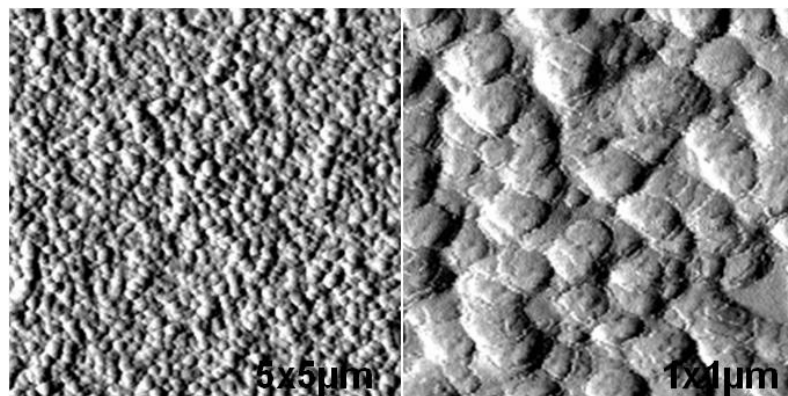


Figura 4.3 – Fotomicrografia dos filmes de celulose gerada pela técnica de AFM<sup>30</sup>.

#### 4.2.3 Substrato de sílica

Substratos de sílica que, segundo a literatura, apresentam balanço de carga negativo maior do que o balanço negativo dos filmes de celulose (RADTCHENKO, PAPASTAVROU; BORKOVEC, 2005), foram utilizados para comparação. O cristal de quartzo de dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) era constituído, da superfície para o interior, de 50 nm de  $\text{SiO}_2$  (superfície ativa), 10 nm de titânio, 100nm de ouro, 5 nm de crômio e quartzo.

Antes de serem utilizados, os sensores eram limpos de acordo com o procedimento sugerido pelo fornecedor do equipamento, Q-Sense, Suécia, o qual será descrito sumariamente a seguir, conforme o esquema da Figura 4.4. Os sensores de sílica foram imersos numa solução de limpeza Hellmanex 2% p/p adquirida da HELLMA Worldwide e submetidos a banho de ultrassom por 20 min. Após, os sensores foram exaustivamente lavados com água Milli-Q. Com o objetivo de ativar os grupos silanol da superfície dos sensores (DUVAL et al., 2002), esses foram imersos por 3 min em solução de NaOH 10% p/p seguido de lavagem com água Milli-Q, secagem com nitrogênio e acondicionamento em dessecador contendo sílica gel. Antes de serem utilizados, os sensores foram soprados com nitrogênio e expostos a luz de ozônio-

<sup>30</sup> Imagens em AFM de filmes de celulose confeccionados por Deusanilde Silva e Xiaomeng Liu, NCSU, maio de 2008.

UV por 15 min. A média do ângulo de contato das superfícies dos sensores de sílica limpas, usando o método de gota de água, foi de 6°.

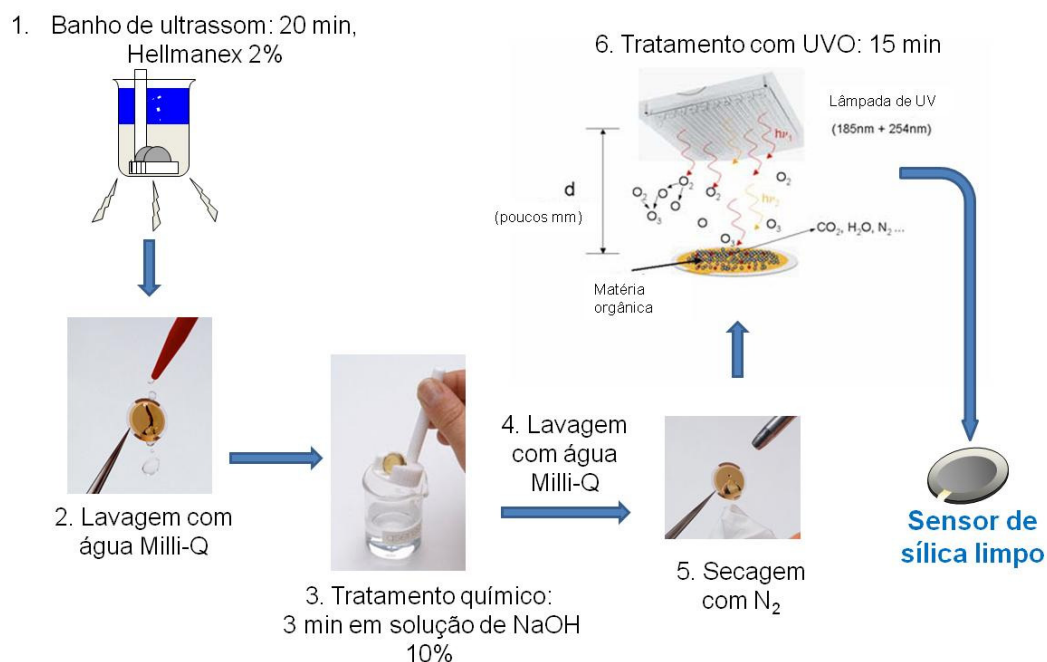


Figura 4.4 – Procedimento para limpeza de sensores de sílica para QCM.

#### 4.2.4 Wafer de silício

*Wafers* de silício foram utilizados como substratos nos teste de adsorção do polianfótero para fazer as imagens em microscópio de força atômica (AFM). Antes, os *wafers* foram limpos com solução conhecida como ‘piranha’ com composição descrita anteriormente. Lavagem com água Milli-Q, secagem com nitrogênio e acondicionamento em dessecador, também eram procedidos. Sopragem com nitrogênio e tratamento com luz de ozônio por 15 min foram realizados antes de utilizá-los em teste de adsorção.

A adsorção do polímero anfótero foi realizada em um becker sob as mesmas condições utilizadas com a balança microgravimétrica para os parâmetros



concentração, pH e força iônica. Informações mais detalhadas sobre o processo de adsorção serão vistas no capítulo 5.

## **4.3 Técnicas Instrumentais**

### **4.3.1 Balança Microgravimétrica com Cristal de Quartzo e Dissipação de Energia (QCM-D)**

A balança microgravimétrica com cristal de quartzo e dissipação de energia (QCM-D – *Quartz Crystal Microbalance with Energy Dissipation*), fabricada pela Q-Sense, Suécia, foi utilizada para estudar a adsorção do polímero anfótero em superfícies modelos: substrato de sílica e filme de celulose. O instrumento possui quatro células acopladas a uma bomba injetora de amostra com quatro saídas individuais permitindo a realização de quatro experimentos simultaneamente. A adsorção foi realizada em superfícies de discos finos revestidos de óxido de silício ou de ouro, este revestido com filme de celulose, constituídos de um par de eletrodos de cristal de quartzo que envolve os discos formando um ‘sanduíche’ (Figura 4.5A). Com a aplicação de uma corrente alternada aos eletrodos, há oscilação do cristal em razão de suas propriedades piezoelétricas (Figura 4.5B).

As mudanças na frequência de ressonância do cristal de quartzo devido à quantidade de massa adsorvida na superfície do sensor foram monitoradas em tempo real (Figura 4.5B). Estudos da dinâmica e da cinética do processo de adsorção também poderão ser realizados.

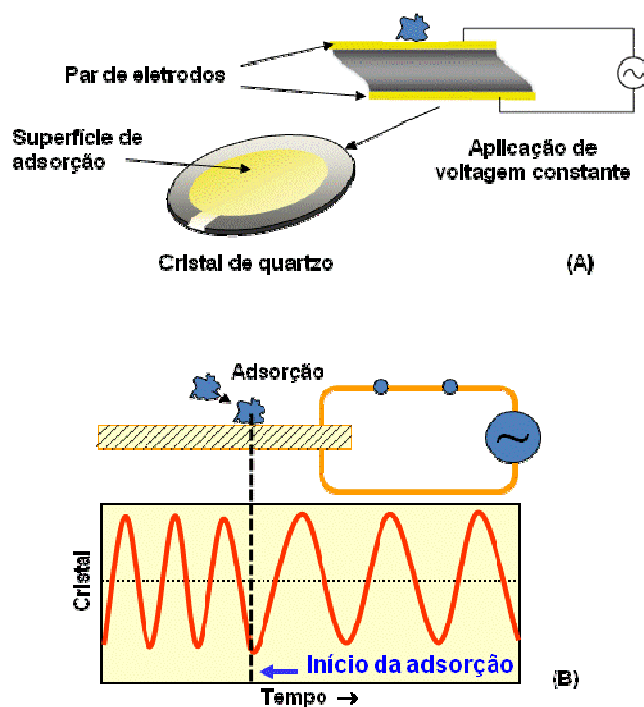


Figura 4.5 – Princípio de funcionamento da balança microgravimétrica com cristal de quartzo e dissipação de energia.

As mudanças em frequência de ressonância foram assumidas como sendo proporcionais à massa adsorvida para o caso de camadas rígidas (SAUERBREY, 1959). Por outro lado, o modelo de Voigt foi utilizado para camadas viscoelásticas (VOINOVA et al., 1999). A frequência fundamental,  $f_0$ , correspondente à frequência de oscilação sem massa adsorvida, foi de 4,95 MHz. A constante sensitiva,  $C$ , no caso da equação de Sauerbrey, utilizada para camada rígida, foi de  $17,7 \text{ ng.Hz}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ . A massa adsorvida,  $\Delta m$  ( $\text{ng.cm}^{-2}$ ), foi calculada a partir da Equação 4.1, onde  $n$  corresponde ao número de frequências harmônicas ímpares múltiplas da frequência fundamental ( $n = 1, 3, 5, 7, 9, 11$ ).

$$\Delta m = -\frac{C \cdot \Delta f}{n}$$

**Equação 4.1**

$$\Delta f_m = -\frac{2 \times f_0^2 \times \Delta m}{A \times \sqrt{\rho_q \mu_q}}$$

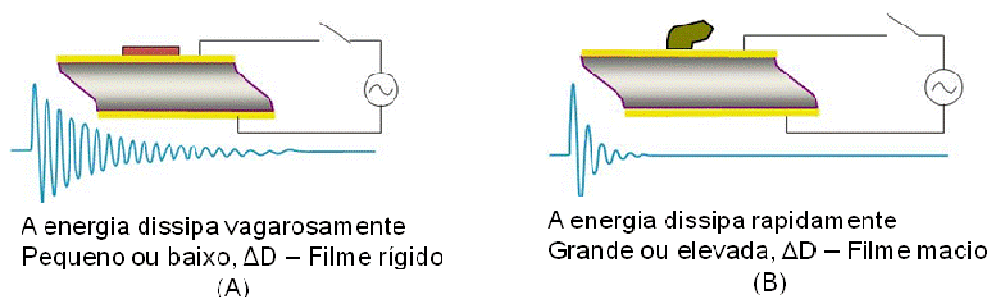
Equação 4.2

A Equação 4.2 é um rearranjo da equação de Sauerbrey, onde  $\Delta f_m$  é a mudança em frequência,  $\rho_q = 2,648 \text{g.cm}^{-3}$  é a densidade do quartzo,  $\mu_q = 2,947 \times 10^{-11} \text{dynas.cm}^{-2}$  é o módulo de cisalhamento do quartzo e  $A$  é a área piezoelétrica ativa. Esta equação não é válida para massas não rigidamente depositadas. A mudança na frequência de ressonância do cristal também depende da viscosidade e da densidade do meio líquido na interface com o cristal ( $\eta_f, \rho_f$ , respectivamente), Equação 4.3.

$$\Delta f_{\text{aquoso}} = -\frac{n \times f_0^{3/2}}{\sqrt{\pi \rho_q \mu_q}} (\rho_f \eta_f)^{1/2}$$

Equação 4.3

As propriedades viscoelásticas da camada adsorvida foram avaliadas medindo a dissipação de energia da oscilação do cristal,  $D$ . Tipicamente, uma camada macia é capaz de amortecer a oscilação do ressonador (Figura 4.6B). Por outro lado, uma camada rígida produziria um efeito de amortecimento mais devagar (Figura 4.6A).



$\Delta f$  relacionado à massa adsorvida e  
 $\Delta D$  relacionado à viscoelasticidade da camada adsorvida

Figura 4.6 – Dissipação de energia: (A) Filme rígido e (B) Filme macio.

A dissipação de energia, ou amortecimento, foi definida pela Equação 4.4, onde  $f$  é a frequência de ressonância fundamental e  $\tau$  é a constante do tempo de amortecimento da amplitude de oscilação (RODAHL; KASEMO, 1996).

$$D = (\pi f \tau)^{-1}$$

**Equação 4.4**

Em caso de filmes macios (filmes mais viscoelásticos), o equipamento possui um programa denominado *Q-Tools*, fornecido pelo próprio fabricante do equipamento, Q-Sense, em que a massa específica adsorvida e a espessura da camada podem ser estimadas utilizando o modelo viscoelástico disponível. No caso deste trabalho, o modelo utilizado foi o de Voigt. A Figura 4.7A mostra a geometria da superfície modelo onde a camada de polímero adsorvida está sujeita a um *stress* de cisalhamento,  $\sigma$ , e se comporta como um elemento de Voigt com viscosidade de cisalhamento,  $\eta$ , correspondendo a um amortecedor, e o módulo de cisalhamento,  $\mu$ , correspondendo a uma mola (Figura 4.7B) ( VOINOVA et al., 1999; TAMMELIN et al., 2004).

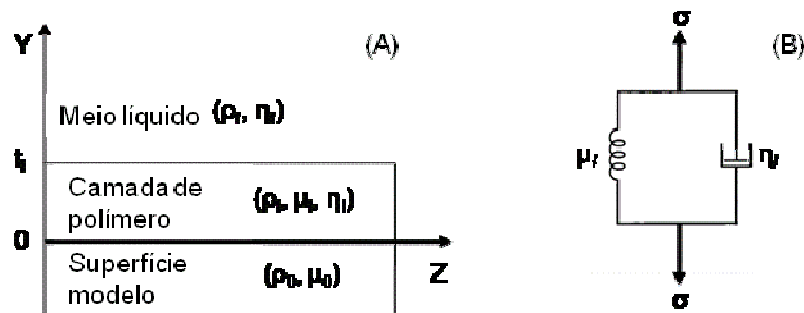


Figura 4.7 – Geometria da superfície modelo revestida com uma mono camada (A) e o esquema do modelo viscoelástico de Voigt (B). Em que “ $l$ ” é a camada e “ $f$ ” é fluido.

A metodologia seguida para modelar as estimativas da massa adsorvida e da espessura da camada nas condições de adsorção apropriadas foi adaptada da literatura (MUNRO; FRANK, 2004).

A derivação do modelo de Voigt descrita pelos autores Vogt et al. (2004) foi:

$$\Delta f \approx \frac{t_l \rho_l f}{2\pi \rho_0 t_0} \left( 1 + \frac{2t_l^2 \chi}{3\delta^2 (1 + \chi^2)} \right) \quad \text{Equação 4.5}$$

$$\Delta D \approx \frac{2t_l^3 \rho_l f}{3\pi f_0 \rho_0 t_0} \frac{1}{\delta^2 (1 + \chi^2)} \quad \text{Equação 4.6}$$

Em cujas equações,  $\mu_l$  é o módulo de perda,  $\chi = \frac{\mu_l}{\eta_l f}$  é a taxa do módulo de armazenamento e  $\delta = \sqrt{\frac{2\eta_l}{\rho_l f}}$  é a profundidade de penetração da camada viscosa.

#### 4.3.2 Microscopia de Força Atômica (AFM)

Segundo Butt; Cappela e Kappe (2005), a microscopia de força atômica (AFM – *Atomic Force Microscopy*) pertence a uma série de microscopias de varredura por sonda inventada na década de oitenta. Dentre outras aplicações, essa técnica é utilizada para se obter imagens de superfícies diversas, em escala submicrométrica, tanto no ar, quanto no líquido ou no vácuo, cujo funcionamento se baseia na mensuração de forças, tanto atrativas quanto repulsivas, existentes entre a superfície da amostra estudada e a superfície da ponta presente no equipamento (BUTT; CAPPELA; KAPPE, 2005).

A Figura 4.8 A, adaptada de Butt; Cappella e Kappe (2005), mostra um esquema do funcionamento do microscópio de força atômica e a Figura 4.8B<sup>31</sup> mostra a relação de forças interatômicas entre superfícies, em função da distância. O microscópio de força atômica pode trabalhar em três modos diferentes: modo de contato (*contact mode*), modo de contato intermitente (*tapping mode*) ou o modo de não contato (*non contact mode*). Para cada um desses modos, a força de interação entre a superfície da amostra e a ponta difere entre si, conforme pode ser verificado na Figura 4.8B.

Na microscopia de força atômica, a varredura da amostra é feita por uma ponta (*tip*), a qual é montada na extremidade de uma alavanca (*cantilever*). A amostra fica sobre os varredores (*scanners*) que são constituídos por material piezoelétrico responsável pelo deslocamento em altura, direção z, e no plano x,y, Figura 4.8A. A força entre a ponta e a superfície da amostra é medida através do monitoramento da deflexão da alavanca durante a varredura. A imagem da topografia da superfície da amostra é obtida plotando a deflexão da alavanca em função da sua posição, x e y, sobre a superfície. A imagem também pode ser obtida plotando a altura em função da posição x e y na superfície da amostra, mantendo a força constante, sendo esta forma a mais comum. A força atuante entre a ponta e a amostra é a de van der Waals. A depender da distância entre a ponta e a amostra, há atuação de um dos três modos, conforme mostra o gráfico da Figura 4.8B.

Os valores positivos de força correspondem às interações repulsivas e os valores negativos às interações atrativas. Para grandes distâncias entre a ponta e a superfície da amostra, a força tende a zero. Para pequenas distâncias, a força é repulsiva e aumenta rapidamente com a redução dessa distância. Para valores de distância intermediários, a força é atrativa, alcançando um valor máximo a uma dada distância particular de cada amostra, considerando as mesmas condições de avaliação (Figura 4.8B).

No modo de contato intermitente, utilizado neste trabalho, a ponta presa na extremidade do *cantilever* opera oscilando com toques intermitentes na superfície da amostra ao longo da varredura. Durante este processo, a ponta oscilante passa por

---

<sup>31</sup> THERMO MICROSCOPES. **A Practical Guide to Scanning Probe Microscopy**. Disponível em: <<http://web.mit.edu/cortiz/www/AFMGallery/PracticalGuide.pdf>>. Acesso em: 05 jun 2006.

diferentes alturas da superfície da amostra, gerando diferentes variações de amplitude. A amplitude de oscilação é definida pelo RMS (*Root Mean Square*), a qual é obtida pelo sinal gerado no fotodiodo através do feixe de laser transmitido (Figura 4.8A). Através de um *feedback* com o computador, o RMS da amplitude de oscilação é mantido constante durante a varredura, movendo o *cantilever* verticalmente a cada ponto. Desta forma, a posição vertical do *cantilever* e as posições x e y correspondentes, são armazenadas no computador gerando, ao final da varredura, a imagem da superfície da amostra (Figura 4.9)<sup>32</sup>. Este modo de operação é indicado para varredura de amostras que apresentam superfícies frágeis como é o caso de uma camada de polímero adsorvida.

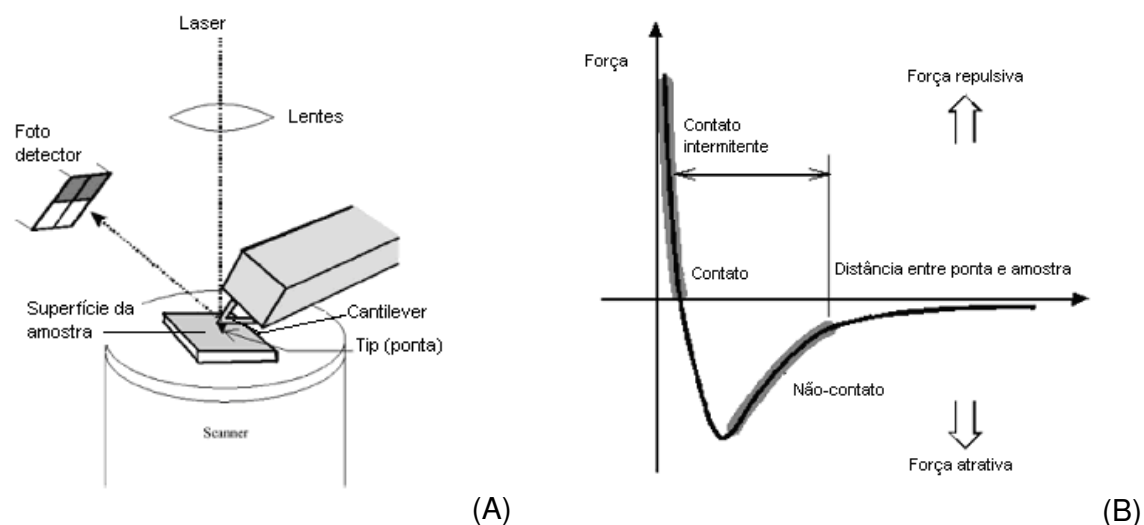


Figura 4.8 – (A) Esquema do funcionamento do microscópio de força atômica. (B) Forças interatômicas em função da distância para os três modos de operação do microscópio de força atômica: contato, contato intermitente e não contato.

<sup>32</sup> THERMO MICROSCOPES. **A Practical Guide to Scanning Probe Microscopy**. Disponível em: < <http://web.mit.edu/cortiz/www/AFMGallery/PracticalGuide.pdf> >. Acesso em: 05 jun 2006.

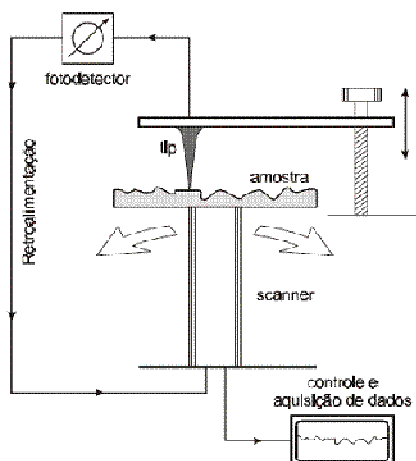


Figura 4.9 – Princípio de funcionamento do AFM.

### 4.3.3 Espalhamento Dinâmico de Luz

A tendência de formar agregados em resposta às variações das condições do meio de dispersão onde o polímero usado se encontrava, foi verificada como um fenômeno importante para a modificação do comportamento e da cinética de adsorção desse polímero em interações interfaciais. Nos tópicos pertinentes desta pesquisa, será verificada que o conhecimento da morfologia do polímero na fase dispersa, em termos de tamanho aparente de partículas, sob as formas individualizada e, ou, em agregados, juntamente com os resultados obtidos por outras técnicas, foi um fator que contribuiu para o entendimento de sua funcionalidade como aditivo de resistência a seco na fabricação de papel.

Neste trabalho foi estimado o diâmetro hidrodinâmico médio das partículas no meio de dispersão para as diferentes condições de força iônica e de pH utilizando a técnica de espalhamento dinâmico de luz. O equipamento utilizado foi o COULTER N4 PLUS fabricado pela BECKMAN, Califórnia, EUA. Esse sistema possui uma fonte de luz composta por um laser de hélio-neon de 10 mW, correspondente ao comprimento de ondas,  $\lambda$ , de 632,8 nm. Diagrama de blocos, adaptado do manual do fornecedor, mostrando o funcionamento desse equipamento, pode ser visto na Figura 4.10.



Nesse sistema, o diâmetro aparente da partícula é determinado através da medida da taxa de difusão das partículas no meio de dispersão. A taxa de difusão é medida quando um feixe de laser ilumina as partículas. A luz espalhada por essas partículas é recebida por cabos de fibra óptica situados em um determinado ângulo e transmitida para o tubo fotomultiplicador através de um motor descontínuo (*stepper motor*), em seguida para o amplificador e discriminador de pulsos, onde é transformada em sinal elétrico. A qualquer instante, a luz recebida pelo detector, para um dado ângulo, é a soma da luz espalhada por todas as partículas no volume de espalhamento para o referido ângulo. O volume de espalhamento refere-se à porção de amostra da cubeta definida pela interseção da luz incidente com o ângulo, ou o “campo de visão” visto pelo detector. Essa soma da luz espalhada é o resultado da interferência na posição do detector da luz originada de cada partícula com a luz originada de todas as outras partículas. Como as partículas estão sempre mudando de lugar umas em relação às outras devido ao movimento Browniano, a intensidade de luz que chega ao detector também é mudada. Essas flutuações na intensidade da luz incidente contêm informações sobre taxa de difusão das partículas.

A velocidade desse movimento é medida através do coeficiente de difusão. Dessa forma, conhecendo-se o coeficiente de difusão, a temperatura, a viscosidade e o índice de refração do fluido, o tamanho da partícula pode ser determinado pela equação de Stokes-Einstein, Equação 4.7,

$$D = \frac{K_B T}{3\pi\eta d} \quad \text{Equação 4.7}$$

Em que  $D$  é o coeficiente de difusão,  $K_B$  é a constante de Boltzmann ( $1,38 \cdot 10^{-16}$  erg. $^{\circ}\text{K}^{-1}$ ),  $T$  é a temperatura absoluta,  $K$  (mantida constante);  $\eta$  é a viscosidade do diluente, (constante) e  $d$  é o diâmetro esférico hidrodinâmico equivalente, nm.

Para o cálculo do coeficiente de difusão e, dessa forma, do diâmetro da partícula, através da mudança da intensidade do sinal de luz, esse sinal é transformado matematicamente na função de autocorrelação, a qual é definida na Equação 4.8:

$$G(\tau_a) = \langle I(\tau_a) \times I(\tau + \tau_a) \rangle$$

**Equação 4.8**

Em que  $G(\tau_a)$  é a função de autocorrelação,  $I(\tau_a)$  é a intensidade de flutuações detectada no tempo  $\tau$ ,  $I(\tau + \tau_a)$  é a intensidade detectada no tempo  $\tau + \tau_a$ ,  $\tau_a$  é o tempo de decaimento, e  $\langle \rangle$  é uma média de tempo.

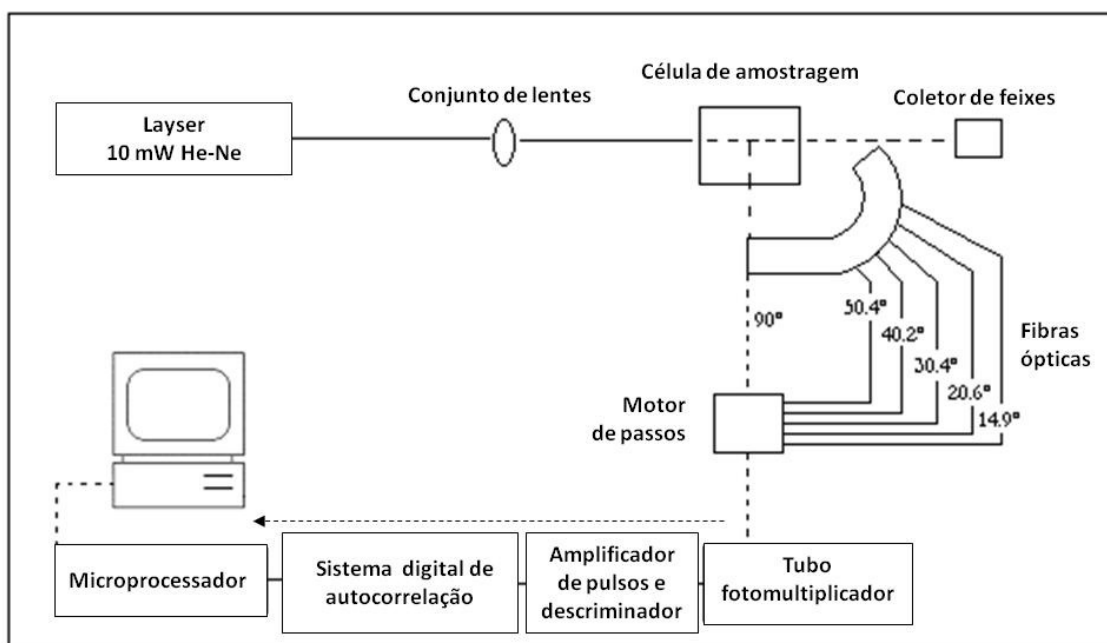


Figura 4.10 – Diagrama de bloco do funcionamento do COULTER N4 PLUS.

#### 4.3.4 Medidor de densidade de carga em partículas

No presente trabalho, as determinações da demanda iônica e da densidade de carga líquida do polianfótero foram realizadas com o equipamento *Mütek PCD-03, Particle Charge Detector*, acoplado com o *Mütek PCD-T3 Titrator Three*, ambos da BTG, Alemanha (Figura 4.11). A carga líquida de uma suspensão coloidal ou de uma solução de polímero pode ser dada tanto em  $\text{meq.l}^{-1}$  quanto em  $\text{meq.g}^{-1}$  através de

titulações com soluções de polímeros aniônico e catiônico, a depender do caso, com concentrações normais conhecidas. Para carga líquida negativa, o polímero utilizado foi o cloreto de poli-dialil-dimetil-amônio (Poli-DADMAC) com concentração de 0,001 N. Em casos de carga líquida positiva, a titulação foi realizada com o polímero aniônico sulfato de poli-vinil potássio (KPVS). Ambos se caracterizam por apresentarem baixo peso molecular e elevada densidade de carga.

O princípio de medição se baseia no potencial de carga desenvolvido quando há a separação dos contra íons de superfícies eletricamente carregadas através do deslocamento do pistão (Figura 4.11 A e B), com movimentos de cima para baixo e vice-versa. A amostra contida na célula é titulada com polímero de carga oposta, até alcançar o potencial de carga neutra. A quantidade de polímero adicionada indica a demanda de carga da amostra a qual pode ser calculada segundo a Equação 4.9,

$$DI = \frac{(V * C)}{P} * 1000$$

**Equação 4.9**

Em que,  $DI$  é a demanda iônica, catiônica ou aniônica, em  $\text{meq.g}^{-1}$ ; caso a amostra tenha sido medida em volume, o resultado será em  $\text{meq.l}^{-1}$ ;  $V$  é o volume do polímero gasto, mL;  $C$  é a concentração normal do polímero, N;  $P$  é o peso da amostra líquida, mg ou, em volume, mL; e 1000 é o fator de cálculo para a correção da densidade de carga.

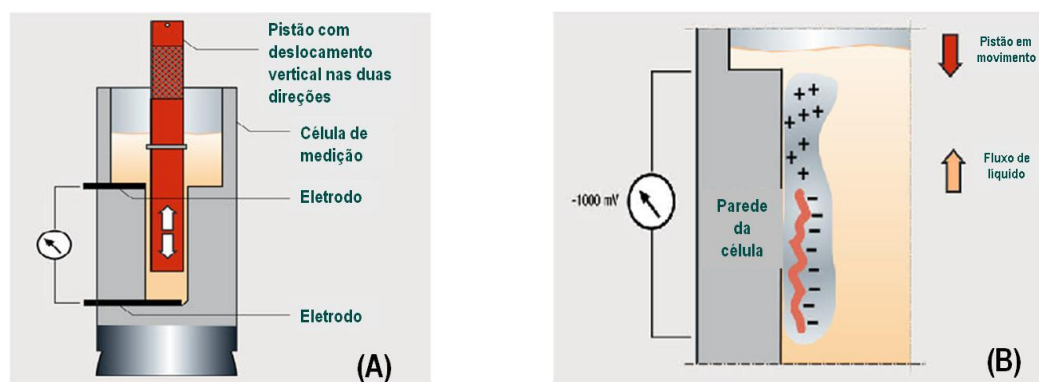


Figura 4.11 - Princípio de funcionamento do Mutek PCD-03.

## 5 POLIANFÓTEROS COMO AGENTE DE RESISTÊNCIA A SECO DO PAPEL

### 5.1 INTRODUÇÃO

Dentre as propriedades funcionais típicas do papel, sua resistência a seco constitui uma característica importante considerando o papel como produto acabado. Os aditivos mais comumente utilizados para modificação da superfície de fibra e aumentar a resistência a seco do papel incluem os amidos e as poliacrilamidas. Ainda, o amido, em dosagens inferiores às utilizadas na fabricação dos papéis de imprimir & escrever e cartões, também é utilizado na formulação de suspensões de fibras para produção de papéis para fins sanitários. Considerando alternativas menos tradicionais, a utilização de diferentes tipos de estruturas poliméricas como os polianfóteros (SONG; WANG; HUBBE, 2006; SEZAKI et al., 2006b; HUBBE et al., 2007b; SILVA et al., 2008b), o carboximetil celulose (BLOMSTEDT; KONTTURI; VUORINEN, 2007), os complexos com polieletrólitos (GÄRDLUND; WÅGBERG; GERNANDT, 2003; GERNANDT et al., 2003; HUBBE, 2005; LOFTON et al., 2005; HEERMANN; WELTER; HUBBE, 2006) e os polieletrólitos em multicamadas (WÅGBERG et al., 2002; ERIKSSON; NOTLEY; WÅGBERG, 2005; LINDSTRÖM; WÅGBERG; LARSSON, 2006; ZHENG; MCDONALD; KHILLAN, 2006), podem ser citadas como tecnologias com a finalidade de aumentar a sua resistência a seco através de interações em interface sólido-líquido, com mudanças nas características de superfície.

No processo de adsorção de polieletrólito em superfícies sólidas é importante considerar os mecanismos que controlam o comportamento de adsorção. Segundo Fleer et al. (1993), as interações eletrostáticas são usualmente as mais importantes no processo de adsorção. Estudos sobre comportamento de adsorção de polímeros têm mostrado os detalhes sobre os efeitos do balanço de carga entre polímeros e superfícies carregadas, incluindo cinética, extensão do polímero, espessura da camada adsorvida e forças de interação de superfície (ROJAS; NEUMAN; CLAEISSON, 2001; ROJAS, 2002a; ROJAS et al., 2002b; CLAEISSON; DEDINAITE; ROJAS, 2003). Além das interações eletrostáticas, os estudos anteriores citam

também as interações não eletrostáticas como importantes no comportamento de adsorção. Em trabalho mais recente publicado por Kudaibergenov e Ciferri (2007), interações hidrofóbicas, além das eletrostáticas e não eletrostáticas, também foram reportadas como responsáveis pelos fenômenos de adsorção entre polianfóteros e superfícies carregadas.

No processo de fabricação de papel, as variáveis pH e força iônica da suspensão de fibras são importantes para o controle dos parâmetros operacionais e da qualidade do papel desde que os fenômenos interfaciais que ocorrem entre os constituintes da suspensão, especialmente as interações eletrostáticas, dependem das condições de carga das superfícies dos componentes no meio de dispersão. Dessa forma, a carga líquida dos aditivos funcionais também pode ser afetada pelo sistema modificando, assim, sua eficiência.

Dentre as tecnologias citadas acima para aumento de resistência a seco do papel, neste trabalho foi utilizado um polímero classificado como anfótero, o qual será tratado daqui para adiante como polianfótero.

Segundo Bohidar (2002), polianfóteros são polímeros que apresentam cargas positivas e negativas na mesma cadeia molecular e apresentam propriedades diferenciadas quando comparados com os polieletrólitos monocarregados. Este autor observa que uma particularidade que essas moléculas apresentam é o seu comportamento antipolieletrólito. Quando em solução, a solubilidade aumenta e a molécula se expande com o aumento da força iônica no ponto isoelétrico. Outra particularidade, é que essas macromoléculas assumem diferentes estados de agregação quando submetidos a diferentes condições de pH. No pH do ponto isoelétrico, quando a densidade de carga líquida é nula, a precipitação do polímero também ocorre e a solubilidade é baixa (PATRICKIOS et al., 1999).

Os polianfóteros têm recebido atenção para serem usados em escala comercial em diversos campos, sendo um deles na fabricação de papel. O comportamento desses polímeros em solução e em interface sólido-líquido, visando sua aplicação como agente de resistência a seco, constitui uma linha de pesquisa do grupo de professores da Universidade do Estado da Carolina do Norte, EUA.

Um dos desafios dos estudos sobre esses polímeros é o de relacionar o seu comportamento em solução, para diferentes condições de pH, força iônica e temperatura, com as interações interfaciais e as propriedades das camadas adsorvidas. Considerando sua aplicação para fabricação de papel, as explicações para os diferentes resultados de resistência podem ser encontradas nas propriedades viscoelásticas das camadas adsorvidas formadas sob diferentes condições de pH e de força iônica.

Este capítulo tem como objetivo entender o comportamento de um polianfótero de alta densidade de carga em solução, o comportamento de adsorção em interfaces sólido-líquido e os resultados de resistência mecânica do papel através da utilização das técnicas de balança microgravimétrica com cristal de quartzo e dissipação de energia, microscopia de força atômica, espalhamento dinâmico da luz, densidade de carga do polímero, dentre outras, para diferentes condições de pH e de força iônica.

## **5.2 HIPÓTESE**

O principal desafio dos estudos com polianfóteros, não somente no campo de aplicação para fabricação de papel como agente de resistência a seco, é o de relacionar o comportamento deste tipo de polímero em solução com o comportamento de adsorção em superfícies carregadas (DOBRYNIN; RUBINSTEIN; JOANNY, 1997; DOBRYNIN; OBUKHOV; RUBINSTEIN, 1999; MAHLTIG et al., 1999; MAHLTIG et al., 2000; MAHLTIG; JÉRÔME; STAMM, 2001; WANG 2006; SEZAKI et al., 2006a; SEZAKI et al, 2006b; HUBBE et al., 2007a; HUBBE et al., 2007b; DOBRYNIN, 2008; SONG, 2008). No caso de sua atuação como agente de resistência a seco, ainda não se sabe ao certo por que esses polímeros, quando submetidos à algumas condições de pH e força iônica do sistema, modificam significativamente as propriedades de resistência mecânica do papel. Hipóteses como adsorção em agregados (HUBBE et al., 2007b) e polarização das cadeias e separação de fases na interface sólido líquido (SONG et al., 2010), foram propostas.

Alguns estudos de literatura mostraram diferenças nos comportamentos adquiridos pelos polianfóteros em solução relacionadas à proporção de grupos positivos e negativos e as condições de pH e de força iônica do meio de dispersão (SEZAKlet al., 2006a; HUBBE et al., 2007a).

Neste estudo é proposto que as propriedades viscoelásticas das camadas adsorvidas sobre as superfícies das fibras celulósicas, relacionadas com o grau de hidratação das mesmas, estejam diretamente relacionadas com os resultados de resistência mecânica do papel e que essas propriedades possam ser influenciadas pelas dimensões das estruturas do polianfótero no meio de dispersão. O estudo dessas propriedades será realizado, basicamente, através da balança microgravimétrica com dissipação de energia em tempo real associada com as técnicas de microscopia de força atômica e espalhamento dinâmico de luz.

## **5.3 REVISÃO**

### **5.3.1 Superfície da fibra**

Um fator importante que contribui para o aumento da resistência a seco do papel é o número e a disponibilidade de grupos ionizáveis na superfície do material fibroso como os grupos hidroxílicos e carboxílicos. Na presença de água, esses grupos desenvolvem cargas negativas que se apresentam como sítios potenciais para as interações eletrostáticas com outros componentes ou entre os próprios materiais fibrosos. Durante o processo de secagem do papel, a medida em que a água é retirada, a presença desses grupos contribui para a formação de ligações de hidrogênio, as quais influenciam na resistência do papel (HUBBE, 2006). Portanto, qualquer tratamento com o objetivo de expôr e, ou, aumentar a concentração desses grupos na superfície da fibra, poderá favorecer positivamente a resistência do papel. Estudo tem mostrado que o aumento em 16,5% no teor de grupos carboxílicos em

polpa kraft de fibra longa, branqueada com a tecnologia ECF (*Elementary Chlorine Free*), aumentaria o índice de tração em, aproximadamente, 6% (DANG, 2007).

### 5.3.2 Resistência do papel

Baseado em dados experimentais, Page (1969) desenvolveu uma equação teórica válida para papéis sem a adição de cargas (Equação 5.1), para explicar a resistência à tração,

$$\frac{1}{T} = \frac{9}{8Z} + \frac{12A\rho g}{bPL(RBA)} \quad \text{Equação 5.1}$$

Em que  $T$  é a resistência à tração do papel;  $Z$  é a resistência à tração em zero-span;  $A$  é o valor médio da área da sessão transversal da fibra;  $\rho$  é a densidade do material fibroso;  $g$  é a aceleração da gravidade;  $b$  é resistência ao cisalhamento por unidade de área ligada o que corresponde a força das ligações;  $P$  é o perímetro da seção transversal da fibra;  $L$  é o comprimento da fibra e  $RBA$  é a área relativa ligada da folha dando indicação do número total de ligações na folha (PAGE, 1969).

De acordo com a Equação 5.1, a resistência à tração,  $T$ , está diretamente relacionada, dentre outros parâmetros, com a resistência ao cisalhamento por unidade de área ligada,  $b$ , e com a área relativa ligada da folha de papel,  $RBA$ . Portanto, qualquer alternativa que possa contribuir para o aumento dos mesmos, também irá aumentar a resistência a seco do papel.

### 5.3.3 Alternativas para aumentar a resistência a seco do papel

O tratamento mais comum para desenvolver a resistência do papel é a aplicação de energia mecânica que tem, como consequência, o aumento da flexibilidade da fibra e da sua superfície específica, permitindo o aumento do número das ligações interfibras. Em estudo desenvolvido por Silva et al. (1997) para polpa branqueada de eucalipto, aumento no índice de tração de 136% com refino em moinho PFI (500



rpm) em relação à polpa sem refino, pode ser encontrado (19 N.m/g, sem refino, e 45 N.m/g, com refino). Por outro lado, aditivos químicos específicos podem ser utilizados para o mesmo propósito. Dentre os aditivos, o amido modificado se constitui no mais comum. Em estudo de Dang (2007), os resultados mostraram que a adição de 2% de amido catiônico houve um aumento de 23,7% no índice de tração para a polpa ECF com teor de grupos carboxílicos de 4,49 mmol/100g de polpa seca, e de 13,7% para a polpa ECF com teor de grupos carboxílicos de 3,98 mmol/100g de polpa seca. Para aumentar o teor de grupos carboxílicos, este autor tratou a polpa referência com 2% de hidróxido de sódio e 1% de peróxido de hidrogênio, a 10% de consistência, 60°C e o tempo de 2h. A dosagem de 0,25% de amido na polpa sem tratamento com peróxido resultou no aumento de 4,6% do índice de tração.

Outras alternativas menos convencionais são a utilização de carboximetil celulose (BLOMSTEDT; KONTTURI; VUORINEN, 2007), a utilização de complexos de polieletrólitos (PEC) (GÄRDLUND; WÅGBERG; GERNANDT, 2003; GERNANDT et al., 2003; LOFTON et al., 2005; HEERMANN; WELTER; HUBBE, 2006), a utilização de polieletrólitos em multicamadas sobre o material celulósico (*layer-by-layer*) (WÅGBERG et al., 2002; ERIKSSON; NOTLEY; WÅGBERG, 2005; LINDSTRÖM; WÅGBERG; LARSSON, 2006; ZHENG; MCDONALD; KHILLAN, 2006) e a utilização de polianfóteros (CARR et al., 1977; SONG et al., 2006; SEZAKI et al., 2006b; HUBBE et al., 2007b; YAMAGUCHI et al., 2008; SILVA et al., 2008b).

Em relação à polpa referência, a utilização de carboximetil celulose (CMC) na dosagem de 1% base polpa seca de eucalipto resultou no aumento de 55% no índice de tração de folhas manuais de laboratório (BLOMSTEDT; KONTTURI; VUORINEN, 2007).

Considerando a formação de complexos, alguns estudos importantes envolvendo a preparação e caracterização de complexos ( GERNANDT et al., 2003) e a aplicação dos mesmos para o aumento da resistência do papel (GÄRDLUND; WÅGBERG; GERNANDT, 2003; LOFTON et al., 2005; HEERMANN; WELTER; HUBBE, 2006) podem ser citados.

Complexos formados com o polímero catiônico poliamida-poliamina epicloridrina (PAE), e com o polímero aniônico carboximetilcelulose (CMC) foram inicialmente propostos (GÄRDLUND; WÅGBERG; GERNANDT, 2003; GERNANDT et al., 2003). Os autores encontraram que mudando a proporção dos polímeros durante a preparação dos complexos, a densidade de carga resultante e a quantidade adsorvida eram alteradas. Os reflexos dessas alterações foram observados nos resultados de resistência do papel. Os autores observaram aumento no índice de tração com o aumento da proporção do polímero catiônico em relação ao aniônico nos complexos. Valor mais elevado de resistência foi atingido quando o polímero aniônico tinha sido neutralizado em 60% ( $q^+/q^- \sim 0,6$ ) para as condições sem sal e com 0,01M de cloreto de sódio. No último caso, os autores encontraram valores mais elevados de resistência à tração, mostrando que a presença de sal favoreceu o aumento da resistência do papel. Quando a neutralização do polímero aniônico em 60% foi atingida, não mais foi verificado aumento na resistência do papel com a adição do polímero catiônico. Os valores de aumento na resistência do papel coincidiram com o aumento da quantidade adsorvida. Esses valores foram confirmados pela adsorção em superfície de fibras e em superfícies modelos de óxido de silício.

Lofton et al. (2005) utilizaram os polímeros cloreto de dialildimetil amônio (Poli-DADMAC) e carboximetilcelulose (CMC), como polímeros positivo e negativo, respectivamente, para serem utilizados no desenvolvimento da resistência a seco do papel. Estes autores utilizaram fibras recicladas de papel de imprimir *off set* como fonte de matéria prima para confecção de papel em laboratório. Foi observada que a saturação inicial das fibras com polímero positivo era mais favorável ao aumento da resistência do papel e explicaram que as macromoléculas do polímero positivo, previamente adsorvidas na superfície, atuaram como ponto de ancoragem para os complexos de polieletrólitos com a densidade de carga resultante negativa. Para a ordem inversa de adição, estes autores observaram redução na resistência do papel. O polímero cloreto de dialildimetil amônio (poli-DADMAC) é um polieletrólito fortemente catiônico e o carboximetilcelulose (CMC) é um polímero aniônico. Portanto, ocorre uma complexação de associação entre as partículas com cargas devido à interação eletrostática entre poli-íons com cargas opostas.

Heermann; Welter e Hubbe (2006), utilizando os mesmo polímeros que o trabalho anterior, Poli-DADMAC e CMC, formaram complexos para aumento da resistência a seco de papéis de fibras curtas e longas. Igualmente aos resultados apresentados por Gärdlund; Wågberg e Gernandt (2003), eles observaram um aumento na resistência do papel com o aumento da proporção entre os polímeros positivo e negativo porém até um ponto ótimo de 40% de substituição. A partir deste ponto, foi observada redução na resistência.

Apesar de os estudos ainda se encontrarem em desenvolvimento laboratorial, outra alternativa que vem sendo proposta para o aumento da resistência do papel é a deposição de camadas de polímeros positivos e negativos, alternadamente, sobre o material celulósico ( WÅGBERG et al., 2002; ERIKSSON; NOTLEY; WÅGBERG, 2005; LINDSTRÖM; WÅGBERG; LARSSON, 2006; ZHENG; MCDONALD; KHILLAN, 2006). A técnica de deposição de polieletrólitos em camadas com cargas alternadas foi inicialmente proposta pelo Decher (1997) na busca de uma alternativa mais simples para a produção de filmes finos para serem utilizados como modelos em seus estudos. O processo de montagem das camadas se baseia na interação eletrostática existente entre íons de sinais opostos de policátions e poliânions. A deposição de cada camada de polímero é intercalada com uma etapa de lavagem para remoção do excesso do polímero não adsorvido em questão, sendo esta etapa a que dificulta a viabilidade operacional desta alternativa na fabricação do papel.

Considerando estudos de laboratório na área de fabricação de papéis, o primeiro trabalho usando esta técnica foi o de Wågberg et al. (2002). Estes autores utilizaram os polímeros positivo, cloridrato de polialilamina (PAH - *polyallylamine hydrochloride*), e negativo, ácido poliacrílico (PAA – *polyacrilic acid*), para montagem de camadas sobre a superfície de fibras com o objetivo de aumentar a resistência mecânica do papel. Os autores observaram que a resistência à tração de papéis secos feitos com fibras longas branqueadas aumentou de 20 para 40 kN.m/kg com a formação de 4 pares de camadas mais uma camada, totalizando 9 camadas. A espessura de cada par de camadas, medida através de microscopia de força atômica, foi, em média, de 10 nm no pH 7,7 e 0,05 mol/L de NaCl. Este aumento foi atribuído ao aumento da área de contato entre moléculas e ao aumento da interação específica entre fibras.

Utilizando os mesmos polímeros que Wågberg et al. (2002), Eriksson; Notley e Wågberg (2005) estudaram a influência da montagem de multicamadas sobre a superfície de fibras de conífera totalmente livre de cloro (TCF) na resistência do papel. Em paralelo, os autores avaliaram a adsorção sobre superfícies modelo de óxido de silício, em nível molecular, para diferentes condições de pH, usando a técnica de reflectometria de adsorção no ponto de estagnação. Utilizando superfícies modelo, os autores observaram que a quantidade adsorvida era dependente do pH do processo de adsorção e proporcional ao número de camadas de polímeros sobrepostas. A maior quantidade de massa adsorvida na superfície foi encontrada para a condição de pH de adsorção de 7,5, para o polímero positivo PAH, e de 3,5, para o polímero negativo PAA. Outras condições de pH estudadas foram PAH /PAA, 5,0/ 5,0 e 7.5/7,5. Sendo esta última a pior condição.

Eriksson; Notley e Wågberg (2005) verificaram que o índice de tração foi diretamente proporcional à quantidade de massa adsorvida e que o balanço de cargas em cada condição de pH foi o fator responsável para a adsorção de multicamadas com diferentes viscoelasticidades. Este fato foi confirmado com outro estudo dos mesmos autores, para as mesmas condições, utilizando a balança microgravimétrica de cristal de quartzo com dissipação de energia e o mesmo par de polieletrólitos (NOTLEY; ERIKSSON; WÅGBERG, 2005). Segundo estes autores, camadas mais rígidas e compactas foram formadas quando os polieletrólitos estavam muito carregados eletricamente. Por outro lado, estruturas mais viscoelásticas, ricas em água, foram formadas quando a densidade de carga do PAA foi reduzida.

Posteriormente, Eriksson; Torgnysdotter e Wågberg (2006) realizaram um aprofundamento do trabalho de Eriksson; Notley, e Wågberg (2005), avaliando as ligações interfibras e o seu efeito na resistência do papel. Estes autores encontraram que maior número de ligações interfibras resultava em papéis mais resistentes. As avaliações foram realizadas através das seguintes medições: (a) superfície específica realizada através de análises de adsorção de nitrogênio, (b) grau de contato de ligações interfibras através da técnica de espalhamento de luz e (c) criação de ligações covalentes na área de ligação devido à formação do grupo

amida, pela reação de grupos carboxílicos com o grupo amina, através de análises de infravermelho.

Multicamadas de polieletrólitos positivo, cloreto de polidialildimetil amônio (Poli-DADMAC), e negativo, sulfonato de poliestireno (PSS), formadas sobre superfícies de fibras longas branqueadas, mostraram influenciar as propriedades de superfícies das fibras em termos de molhabilidade e adesão (LINDSTRÖM; WÅGBERG; LARSSON, 2006). Superfícies mais hidrofóbicas foram encontradas quando o polímero positivo se encontrou na camada mais externa da multicamada. O oposto foi encontrado quando o polímero negativo se encontrava na camada mais externa. Correlação positiva foi encontrada entre a quantidade adsorvida, o número de camadas e o índice de tração do papel. A adsorção também foi aumentada com o aumento da força iônica. Os autores testaram o intervalo de 0 a 100mM [NaCl]. Estudos utilizando superfícies modelos também mostraram correlação positiva entre quantidade adsorvida e número de camadas (ERIKSSON; NOTLEY; WÅGBERG, 2005).

Diferentemente dos estudos anteriores, porém usando o mesmo processo de deposição em multicamadas, Zheng; Mcdonald e Khillan (2006) estudaram o efeito de misturas de polpa TCF de conífera, revestidas com diversos policátions e poliânions, na resistência do papel. Eles encontraram que a melhor composição entre fibras revestidas com sinais opostos foi de 50:50%, quando foi alcançado o dobro da resistência. O aumento da resistência do papel foi atribuído à interações eletrostáticas existentes entre fibras revestidas de duas maneiras: (1) com sequência de dois pares de camadas de polieletrólitos seguida de uma última camada positiva e (2) com sequência de dois pares de camadas seguida de uma última camada negativa (ZHENG; MCDONALD; KHILLAN, 2006).

Outra alternativa que vem sendo estudada para aumento da resistência a seco do papel é a utilização de polianfóteros. Estudos teóricos e práticos sobre o comportamento desses polímeros sob diferentes condições de pH e de força iônica, bem como sobre o comportamento de adsorção, serão descritos a seguir.

### 5.3.4 Polianfóteros

Conforme citado anteriormente, polianfóteros são polímeros naturais ou sintéticos que apresentam ambas as cargas, positiva e negativa, na mesma cadeia, apresentando, portanto, comportamento antipolieletrólito (BOHIDAR, 2002). Considerando polímeros naturais, como é o caso das proteínas, estas são copolímeros que possuem grupos ácidos e básicos fracos aleatoriamente distribuídos na cadeia e a ionização de suas cargas depende do pH do meio (WEN; STEVENSON, 1993; CIFERRI; KUDAIBERGENOV, 2007). Com o desenvolvimento de técnicas de polimerização, foi possível sintetizar polianfóteros que apresentem diferentes propriedades. O peso molecular, a distribuição de carga e a distribuição dos monômeros na molécula podem ser citados como parâmetros que afetam a conformação do polímero em solução e o seu comportamento de adsorção em interfaces. Parâmetros relacionados à superfícies de interação, como densidade e distribuição de cargas, também são importantes. O grande número de parâmetros pode dificultar a completa compreensão do comportamento desses polímeros em solução e a sua adsorção em interfaces.

Os polianfóteros têm recebido atenção especial em testes de laboratório para serem aplicados como agentes de resistência a seco do papel, entre outros usos potenciais. Entretanto, em nível comercial, através de informação pessoal, esse tipo de polímero vem sendo utilizado em uma fábrica de papel no Japão, Nippon Paper, para aumentar a resistência do papel<sup>33</sup>. Várias pesquisas considerando os comportamentos em solução e em interfaces têm sido reportadas nos últimos anos (SONG; WANG; HUBBE et al. 2006; WANG; HUBBE; SEZAKI et al., 2006a; SEZAKI et al., 2006b; WANG et al., 2007; HUBBE et al., 2007a; HUBBE et al., 2007b; SONG, 2008), e a habilidade desses polímeros para aumentar a resistência do papel, também tem sido considerada (SONG; WANG; HUBBE et al. 2006; HUBBE et al., 2007a; YAMAGUCHI et al., 2008; SILVA et al., 2008a; SILVA et al., 2008b).

Segundo a literatura, o primeiro trabalho sobre a aplicação de polianfóteros como aditivo de resistência do papel foi publicado em 1977 por Carr et al. (1977). Polianfóteros à base de amido foram preparados através da xantação de derivados

---

<sup>33</sup> Informações fornecidas pelo Eng. Takashi Yamaguchi, pesquisador visitante na NCSU, da Nippon Paper, Japão. NCSU, North Carolina, US, outubro de 2008.

de amido catiônico de milho, que tinham grupos aminas terciárias,  $[-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$  ou quaternários de amônio,  $[-\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3]$  fixados através de ligações. Grupos de xantatos aniônicos foram introduzidos nas aminas de amido catiônico. Os autores mostraram que a adição de polianfóteros à base de amido na parte úmida foi eficiente para aumentar as resistências a úmido e a seco, e que foram superiores às aquelas obtidas por polieletrólitos de amido somente, catiônico ou aniônico.

No estudo de Hubbe et al., (2007a), referente ao uso de polianfóteros como agente de resistência a seco do papel, os autores observaram aumento do comprimento de autorruptura quando o polímero era adicionado. Foram utilizadas quatro amostras de polianfóteros com densidades de carga crescentes e grupos carregados aleatoriamente distribuídos, porém, com a mesma proporção entre os grupos positivos (dimetil amino propilacrilamida) e negativos (ácido metileno butadióico também conhecido como ácido itacônico), 5:4, respectivamente. Os pesos moleculares médios dessas amostras eram semelhantes com, aproximadamente,  $3 \times 10^6$  g/mol. As proporções entre os grupos positivos e negativos para as quatro amostras em mol %, foram: 2,5:1, 5:2, 10:4 e 20:8. Como se tratavam de terpolímeros, além dos dois anteriormente citados, as amostras apresentavam um monômero neutro, acrilamida, para completar 100%. Os autores estudaram o desempenho das amostras como agentes de resistência a seca em três níveis de pH: 4,0; 5,0 e 8,5. Esses autores encontraram valores mais elevados para resistência do papel para o pH mais próximo do ponto isoelétrico de cada amostra, em torno de 7,0, e com densidade de carga líquida assimétrica positiva, pH 5,0. Neste pH, a densidade de carga líquida da fibra se apresenta negativa conforme resultados encontrados em literatura (RADTCHENKO; PAPASTAVROU; BORKOVEC, 2005). Estes autores mediram as densidades de cargas de superfícies de sílica e de celulose através da técnica de microscopia de força atômica. Os resultados encontrados foram: para sílica  $-0,40$  e  $-2,0$  mC/m<sup>2</sup>, e para celulose  $-0,21$  and  $-0,80$  mC/m<sup>2</sup>, para os valores de pH 4,0 e 9,5, respectivamente.

Hubbe et al. (2007a), encontraram resultados de resistência de autorruptura mais elevados para o polianfótero de média densidade de carga, 10:4 mol %. Esses autores reportaram que o fenômeno de adsorção pode ser explicado pelo gradiente

de carga entre o polímero e a superfície das fibras. A título de comparação, estes autores também testaram dois polímeros monocarregados, um catiônico com 5 mol % e um aniônico com 2 mol %, e um teste em branco, sem polímero. Os resultados com o polímero aniônico foram inferiores quando comparados com o teste em branco, enquanto que os resultados com o polímero positivo foram superiores. Entretanto, todos os resultados de resistência com as amostras de polianfóteros foram mais elevados do que os apresentados com o polímero catiônico somente. Os autores explicaram o fenômeno em termos de interação eletrostática entre a carga líquida positiva dos polianfóteros e a carga negativa da superfície das fibras. A diferença entre os resultados alcançados pelos polianfóteros em relação aos apresentados pelo polímero catiônico foi explicada em nível de comportamento coloidal no meio de dispersão e de testes de adsorção em superfícies de fibras. Maiores resultados de turbidez foram encontrados para valores de pH próximos ao ponto isoelétrico, com dois pontos de máximo, em comparação com valores de pH extremos e para o teste com menor força iônica do meio. Quantidades mais elevadas de polímero adsorvidas pelas fibras foram encontradas para a amostra de polianfótero 10:4 mol % para os valores de pH 5,0 e 8,5 em relação ao pH 4,0. Esses autores notaram que, mesmo apresentando densidade de carga líquida negativa, portanto, igual ao da superfície das fibras em pH alcalino, a quantidade adsorvida também foi significativa para o caso dos polianfóteros. Fato que não foi observado com o polímero negativo monocarregado, em que a adsorção foi nula. No caso do polianfótero de maior densidade de carga, 20:8 mol %, a maior adsorção foi apresentada para o pH de 8,5, não correlacionando com os resultados de resistência do papel. Os autores observaram que outras interações, além de eletrostáticas, poderiam ser responsáveis por esse comportamento.

Em estudos realizados por Silva et al. (2008b) e Yamaguchi et al. (2008), com dois desses polianfóteros, foram encontrados que a resistência de autorruptura aumenta com o aumento da dosagem do polianfótero. Estes autores utilizaram os polianfóteros 20:8 mol % nas condições de pH 6,5 e 10 mM NaCl, e 5:2 mol % nas condições de pH 7,0 e 1000  $\mu\text{S}/\text{cm}$   $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , respectivamente.

Aspectos teóricos e práticos reportados na literatura sobre polianfóteros serão considerados a seguir com o objetivo de entender melhor a habilidade desses



polímeros como agentes de resistência a seco, considerando a importância dessa propriedade tanto na fabricação de papéis quanto na utilização desses como produto acabado.

#### **5.3.4.1 Polianfóteros em solução**

Antes de reportar os principais estudos sobre o assunto, é importante apresentar algumas terminologias que serão utilizadas nos textos a seguir. Tal como encontrado em Dobrynin; Rubinstein e Joanny (1997), denomina-se de carga balanceada, ou de carga líquida neutra ou carga simétrica, o polianfótero com igual número de carga positiva e negativa. Por outro lado, denominou de carga líquida ou carga assimétrica o polianfótero que apresente valor absoluto de carga diferente de zero para a diferença entre o número de monômeros positivos e negativos.

Considerando um modelo teórico, o grupo de pesquisa de Dobrynin tem proposto algumas configuração para as cadeias de polianfóteros, dependendo da natureza da carga do polímero e de alguns aspectos da suspensão (DOBRYNIN; RUBINSTEIN; JOANNY, 1997; DOBRYNIN, 2008). Para polianfóteros com grupos carregados distribuídos aleatoriamente na cadeia e assimétrico, estes autores propuseram três regimes de configuração para as cadeias em suspensão (Figura 5.1 extraída de Dobrynin, 2008): (a) Conformação Gaussiana ou em glóbulos; (b) Conformação estendida na forma cilíndrica, e (c) Conformação colapsada em glóbulos alternados com parte da cadeia estendida, formando uma estrutura que os autores denominaram de colar. No caso da configuração Gaussiana (Figura 5.1a), a repulsão eletrostática é menor do que a energia térmica fazendo com que o polímero adquira uma configuração na forma enrolada. No caso da conformação estendida na forma de um cilindro (Figura 5.1b), a repulsão eletrostática entre o excesso de cargas para a cadeia de polianfótero assimétrica é maior do que a energia térmica. Isto promove o esticamento da cadeia, a qual apresenta comportamento semelhante a de um polieletrólito monocarregado. Para a última conformação, a presença de glóbulos colapsados formando um colar (Figura 5.1c), os autores propuseram a existência de forças induzidas flutuantes, atrativas e repulsivas, entre as cargas em excesso.

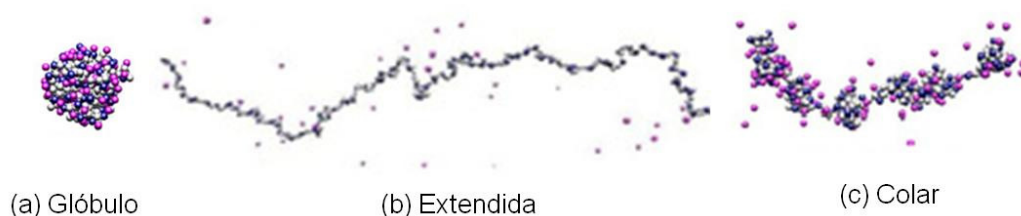


Figura 5.1 – Diferentes conformações para as cadeias dos polianfóteros assimétricos. Em azul são os monômeros carregados negativamente; em rosa são os monômeros carregados positivamente e em cinza são os monômeros neutros.

Considerando estudos práticos, alguns pesquisadores observaram comportamentos diferentes para os polianfóteros em diferentes condições de pH e de concentração de sal (MAHLTIG et al., 1999; PATRICKIOS et al., 1999; MAHLTIG et al., 2000; IBRAEVA et al., 2004; SEZAKI et al., 2006a; MAHLTIG; JÉRÔME; STAMM, 2001).

O comportamento de um polianfótero composto por três blocos, ácido metacrílico (negativo), metacrilato de dimetilaminoetil (positivo) e metil metacrilato (neutro), foi avaliado sobre diferentes condições de pH, concentração do polímero, concentração de sal e presença de proteína, usando a técnica de turbidimetria (PATRICKIOS et al., 1999). Foi observado que a precipitação das cadeias de polianfóteros deu-se rapidamente próximo ao ponto isoelétrico. Estes autores observaram que o tamanho dos agregados era independente da concentração de polímero e aumentava suavemente com o aumento da concentração do sal. Por outro lado, embora a região de precipitação não tenha sido influenciada pela concentração do polímero, esta região decresceu com o aumento da concentração de sal na solução.

A precipitação de cadeias de polianfóteros foi explicada por Cheong e Panagiotopoulos (2005) apud Dobrynin (2008)<sup>34</sup>. Esses autores observaram que as interações eletrostáticas entre os monômeros de cargas opostas promovem a

<sup>34</sup> CHEONG, D.W.; PANAGIOTOPOULOS, A.Z. Phase behaviour of polyampholyte chains from grand canonical Monte Carlo simulations. *Mol Phys*, v. 103, p. 031–3044, 2005 apud DOBRYNIN, A. V. Theory and simulations of charged polymers: From solution properties to polymeric nanomaterials. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, v. 13, p. 376–388, 2008.

separação de fases das cadeias de polianfóteros em solução. Essa separação de fases foi julgada por aqueles autores ser dependente de diversos fatores como o grau de polimerização da cadeia, a sequência de carga ao longo da cadeia do polímero, a resistência das interações eletrostáticas da cadeia e a temperatura da solução.

Os comportamentos coloidal e eletrocinético de três polianfóteros à base de acrilamida com elevado peso molecular e diferentes proporções entre os grupos positivos e negativos foram estudados por Sezaki et al. (2006a). Máximo valor de turbidez foi encontrado para o pH próximo ao ponto isoelétrico para solução livre de sal. Estes autores também observaram que os valores mais elevados de turbidez se relacionavam à coagulação das partículas devido a redução de solubilidade das cadeias de polianfóteros em solução.

A formação de complexos entre cadeias de polianfóteros compostos por cloreto de dimetil dialil amônio de sódio (DMDAAC) e ácido maléico (MA) foi mostrado por Ibraeva et al. (2004). Estes autores encontraram que alternando frações equimolar dos copolímeros DMDAAC e MA, o comportamento antipolieletrólito poderia ser verificado no ponto isoelétrico. Enquanto que o excesso de grupos quaternário de amônio conduzia ao comportamento de um polieletrólito convencional.

Avaliação do tamanho de micelas de polianfóteros constituído por dois blocos de ácido polimetacrílico com metacrilato de polidimetilaminoetil, PMAA-*b*-PDMAEMA, em solução, sob diferentes condições de pH, pode ser citada (MAHLTIG et al., 1999; MAHLTIG et al., 2000). No primeiro estudo, o PMAA-*b*-PDMAEMA apresentava peso molecular em torno de  $68 \times 10^3$  g/mol e proporção entre os blocos PMAA e PDMAEMA de 90:10. Estes autores encontraram a coexistência de estruturas pequenas e grandes em solução utilizando a técnica de espalhamento dinâmico de luz. Isto foi atribuído a coexistência de polímeros na forma de cadeias individuais e na forma de agregados. Foram encontrados diâmetros de micelas da ordem de 11 e 95 nm, para o pH de 4,8, e da ordem de 12,5 e 57 nm, para o pH de 2,8, para a concentração fixa de NaCl de 0,01 mol/L. A precipitação do polímero foi verificada pela redução da transmissão de luz. Esses autores encontraram ainda que a transmissão de luz era fortemente influenciada pelas condições de pH e não pelas concentrações de sal estudada, 0,01 e 0,04 mol/L de NaCl.

Avaliação de polianfótero semelhante, PMAA-*b*-PDMAEMA, porém com diferente proporção entre os grupos negativo e positivo, 19:81, ponto isoelétrico de 9,3, e peso molecular de  $62 \times 10^3$  g/mol, foi realizada por Mahltig et al. (2000). Estes autores estudaram o comportamento do polímero em solução em diferentes valores de pH e compararam com a camada adsorvida em superfície modelo utilizando as técnicas de espalhamento dinâmico de luz (DLS) e de microscopia de força de varredura (SFM). Os autores encontraram que as estruturas adsorvidas na superfície do substrato de óxido de silício, avaliadas pelas imagens em SFM, se correlacionavam com as estruturas em solução avaliadas pela técnica de espalhamento de luz. Foi observado também que o tamanho médio de micelas reduziu com o aumento do pH de 208 nm em pH de 3,5 para de 84 nm em pH 9,4 com a técnica de DLS, e de 200 nm em pH 6,9 para 100 nm, aproximadamente, em pH 9,4 com a técnica de SFM.

#### **5.3.4.2 Aspectos teóricos sobre a adsorção de polianfóteros**

##### **5.3.4.2.1 Adsorção de cadeia simétrica simples de polianfóteros sobre superfícies carregadas**

Importantes aspectos teóricos sobre a adsorção de polianfóteros em superfícies carregadas têm sido desenvolvidos (DOBRYNIN; RUBINSTEIN; JOANNY, 1997; EVERAERS; JOHNER; JOANNY, 1997; DOBRYNIN; OBUKHOV; RUBINSTEIN, 1999).

Considerando uma cadeia de polianfótero individual e simétrica, Dobrynin; Rubinstein e Joanny (1997) reportaram que o mecanismo de adsorção se baseava na polarização da cadeia no campo elétrico como consequência da superfície carregada, na ausência de sal. Neste caso, três regimes de adsorção diferentes foram propostos (Figura 5.2 extraída de Dobrynin; Rubinstein e Joanny, 1997): (a) Regime de pólo; (b) Regime de cerca e (c) Regime de “panqueca”. No regime de pólo, Figura 5.2a, o campo elétrico gerado pela superfície carregada,  $\sigma_1$ , induz a adsorção com o alongamento da cadeia na direção do campo. Neste caso a superfície apresenta densidade de carga suficiente, a ponto de o comprimento de Gouy-Chapman,  $\lambda$ , ser maior do que o comprimento espiralado da cadeia polarizada

do polímero,  $R_z$ . O gradiente do campo elétrico será maior próximo à superfície do substrato. Ainda, em superfícies com densidades de carga muito baixas, a adsorção não ocorrerá porque o ganho de energia não será suficiente para a polarização da cadeia. Nesta condição, a energia de atração entre a cadeia e a superfície é baixa e as cadeias podem se mover livremente na solução.

Por outro lado, no regime de cerca, Figura 5.2b, o comprimento de Gouy-Chapman,  $\lambda$ , torna-se próximo ao tamanho da cadeia do polianfótero,  $R_z$ . Neste caso, a adsorção ocorrerá e a densidade de carga da superfície,  $\sigma_2$ , será maior do que a do regime de pólo. O regime de “panqueca” ocorre quando a densidade de carga da superfície é bastante elevada,  $\sigma_3$ , Figura 5.2c. Neste caso, a parte da cadeia com carga oposta a da superfície ficará dentro do comprimento de Gouy-Chapman,  $\lambda$ , e a outra parte da cadeia, com mesma carga, ficará fora deste comprimento. Dessa forma, a cadeia formará *loops* na solução a uma distância,  $R_z$ , maior do que o comprimento de Gouy-Chapman.

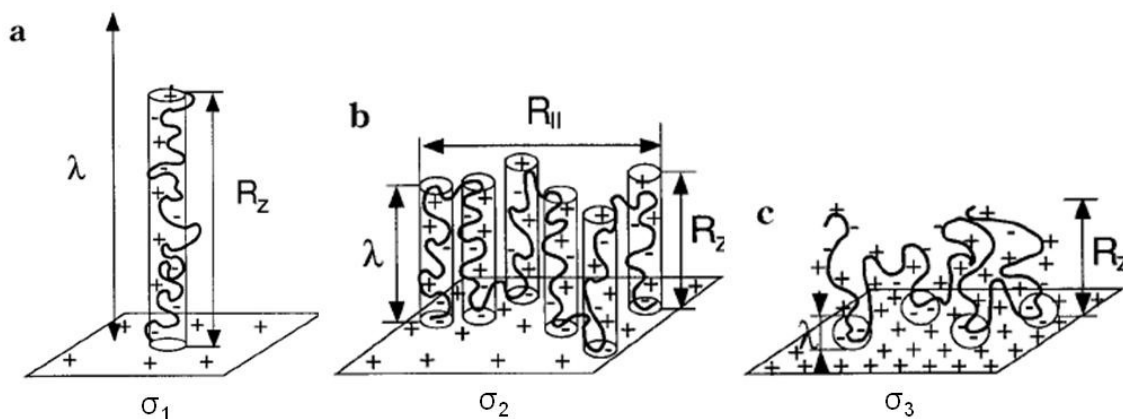


Figura 5.2 – Esquema das configurações da cadeia de polianfótero próximo à superfície carregada: (a) Regime de pólo; (b) Regime de cerca e (c) Regime de panqueca.

No caso de cadeias de polianfóteros que apresentem mesma carga do que a superfície, a adsorção ainda poderá acontecer se a carga da superfície for suficientemente carregada (DOBRYNIN; RUBINSTEIN; JOANNY, 1997).

A discussão apresentada acima baseada nos estudos teóricos de Dobrynin; Rubinstein e Joanny (1997), considera a cadeia do polímero na ausência de eletrólitos de baixo peso molecular, situação tal qual não é a realidade encontrada em fábrica de papel. Segundo a literatura, a presença de eletrólitos de baixo peso molecular conduz à presença do fenômeno conhecido como blindagem de cargas (FLEER; COHEN STUART; SCHEUTJENS, 1993; DOBRYNIN; RUBINSTEIN; JOANNY, 1997; DOBRYNIN, 2008). Dessa forma, a configuração dos polianfóteros em solução pode ser modificada de acordo com a concentração de sal no meio de dispersão (DOBRYNIN; RUBINSTEIN; JOANNY, 1997; DOBRYNIN, 2008). Para baixa força iônica, as configurações estão próximas às configurações de sistemas sem a presença de sal. Por outro lado, em sistemas com elevados níveis de sal, as configurações mudam devido ao efeito da blindagem de cargas, em que os íons de cargas opostas do polianfótero ficam impedidos de se interagirem tanto intra quanto intermolecular e estes com a superfície carregada.

O efeito da blindagem de cargas para explicação do comportamento de adsorção de polieletrólito (ROJAS et al., 1998; SOLBERG; WÅGBERG, 2003; NOTLEY et al., 2004; ENARSSON; WÅGBERG, 2009) e de polianfóteros (DOBRYNIN; OBUKHOV; RUBINSTEIN, 1999; LE BERRE; MALMSTEN; BLOMBERG, 2001) na presença de eletrólito de baixo peso molecular tem sido aceito em várias pesquisas.

A densidade de carga do polieletrólito e da superfície de adsorção são consideradas como parâmetros que afetam o comportamento de adsorção de polieletrólitos em superfícies carregadas. Este comportamento também é dependente da concentração de eletrólitos no meio de dispersão. A adsorção de polieletrólito sobre superfície carregada de carga oposta como função da concentração de sal tem sido explicada pela teoria de Scheutjens-Fleer. Em linhas gerais, essa teoria explica que, para baixas concentrações de sal, a adsorção é atribuída ao mecanismo de troca iônica que ocorre na dupla camada elétrica. Esse mecanismo é favorecido pelo ganho líquido de entropia devido à liberação de contra íons para a fase líquida favorecendo as interações eletrostáticas. Para concentrações intermediárias de sal, além das interações eletrostáticas, as interações não iônicas também podem ocorrer. Neste caso, o aumento da concentração de sal reduz a repulsão entre as cadeias de polímero e a superfície aumentando a adsorção. Por outro lado, para

elevadas concentrações de eletrólitos, a interação eletrostática entre o polieletrólito e a superfície carregada é reduzida pela blindagem de cargas (FLEER; COHEN STUART; SCHEUTJENS, 1993).

Com o objetivo de ilustrar o efeito da blindagem de cargas na adsorção e na desorção de polímeros, alguns estudos serão considerados.

Enarsson e Wågberg (2009) estudaram a adsorção de poliacrilamida catiônica em filme de celulose com a utilização da balança microgravimétrica com cristal de quartzo e dissipação de energia, na presença de vários níveis de concentração de sal, 0,1; 1; 10, 100 e 300 mM. Estes autores encontraram elevação da adsorção do polímero do nível mais baixo até a concentração de 10 mM. Para concentrações maiores do que este nível, as adsorções foram inferiores. Os autores explicaram este comportamento como efeito da blindagem de cargas (ENARSSON; WÅGBERG, 2009).

O efeito da concentração de sal na adsorção de poliacrilamida catiônica sobre superfície de fibra em pH 5,6, foi estudado por Solberg e Wågberg (2003). Três níveis de concentração de sal foram estudados: 1, 10 e 100 mM. Os autores encontraram máxima adsorção na concentração de 10 mM [NaCl]. O aumento da quantidade adsorvida com a força iônica do meio de dispersão foi explicado pelo encolhimento do tamanho dos polímeros em solução podendo assim penetrar mais na superfície porosa da fibra. Para a concentração de 100 mM, os autores explicaram que a atração eletrostática foi reduzida pela presença dos eletrólitos de baixo peso molecular (SOLBERG; WÅGBERG, 2003).

A desorção de polianfóteros de superfície de mica com a adição de sal (NaCl) foi estudada por Le Berre; Malmsten e Blomberg (2001). Estes autores observaram que até a concentração de 10 mM de sal, o efeito da presença de eletrólitos era mínimo. Entretanto, para concentrações maiores, a desorção do polímero da superfície carregada era significativa. Os autores atribuíram a desorção à blindagem de cargas entre o polímero e a superfície carregada. O polímero utilizado era constituído de três monômeros: acrilamida neutra, 87,1%, acrilamida sulfonato de sódio como monômero negativo, 4,7%, e cloreto de quaternário de amônio como monômero positivo, 8,2%. A distribuição dos monômeros era próxima à aleatória.

### 5.3.4.2.2 Adsorção de polianfótero em multicamadas em superfície carregada

Depois de Dobrynin; Rubinstein e Joanny (1997) terem estudado sobre os regimes conformacional de polianfóteros simétrico para cadeia simples, outro estudo teórico envolvendo a deposição em camadas para sistema livre de sal também para cadeia simples, utilizando uma série de cálculos, tem sido recentemente reportado (DOBRYNIN; OBUKHOV; RUBINSTEIN, 1999). Na prática, a técnica de montagem em camada por camada é baseada na interação eletrostática entre macromoléculas de sinais opostos, intercaladas por lavagem para remoção do excesso do polímero em questão (DECHER, 1997). A aplicação teórica desta técnica não leva em consideração a possível reconformação das macromoléculas das camadas já adsorvidas na superfície carregada (DOBRYNIN, 2008).

A adsorção de multicamadas de polianfóteros em superfície carregada para polianfótero simétrico foi identificada para três regimes de adsorção diferentes (Figura 5.3 extraída de Dobrynin; Obukhov e Rubinstein (1999): (a) Multicamadas de polímeros com cadeias estendidas (Figura 5.3a). Neste regime, as cadeias são polarizadas e estendidas por um campo elétrico externo, a densidade de carga do polímero reduz a partir da superfície carregada e a adsorção pára quando a campo elétrico externo não for suficiente para polarizar a cadeia. Normalmente, esse regime ocorre para densidade de carga de superfície não muito elevada,  $\sigma_1 < \sigma > \sigma_2$ , sendo o comprimento da primeira camada,  $\lambda_2$ , menor do que o comprimento de Gouy-Chapman,  $\lambda$ . (b) Multicamadas de cadeias de polímero estendidas com subcamada (Figura 5.3b). Neste regime, a densidade de carga da superfície é mais elevada do que no regime anterior,  $\sigma_2 < \sigma > \sigma_3$ . O campo elétrico gerado pela superfície carregada é quase constante. A primeira camada,  $\lambda_2$ , apresenta comprimento maior do que o comprimento de Gouy-Chapman,  $\lambda$ , porém há também formação de uma subcamada próxima à superfície carregada com espessura semelhante ao comprimento de Gouy-Chapman. (c) Multicamadas de cadeias estendidas saturadas em subcamadas. Neste regime a densidade de carga da superfície é bastante elevada,  $\sigma > \sigma_3$ , e o comprimento de Gouy-Chapman é bastante reduzido. Entre as distâncias  $\lambda_2$  e  $\lambda_1$ , aqueles autores reportaram há presença de multicamadas de cadeias estendidas.



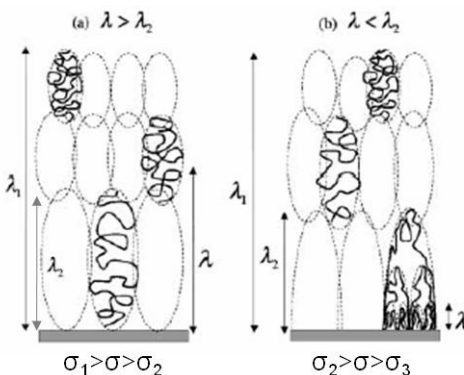


Figura 5.3 – Esquema da configurações das cadeias de polianfóteros adsorvidos em camadas. (a) Multicamadas de cadeias estendidas: lado esquerdo. (b) Multicamadas de cadeias estendidas com falso pincel: lado direito.

#### 5.3.4.3 Estudos práticos sobre a adsorção de polianfóteros

Considerando os estudos práticos sobre a adsorção de polianfóteros em interfaces sólido-líquido, algumas pesquisas podem ser citadas ( MAHLTIG et al., 1999; MAHLTIG et al., 2000; MAHLTIG; JÉRÔME; STAMM, 2001; TRAN et al., 2006; SEZAKI et al., 2006b; SONG, 2008). Dentre estes estudos, exceto para Mahltig et al. (1999), existe um ponto em comum: foi observada máxima adsorção do polianfótero no pH próximo ao ponto isoelétrico, apesar da diferença encontrada entre os polianfóteros estudados nos diversos estudos.

Mahltig et al. (1999) esperavam que a máxima adsorção do polímero sobre superfície modelo de sílica, a qual coincidiu com a mais baixa transmissão de luz, fosse próximo ao ponto isoelétrico do polianfótero, pH 3,9. Entretanto, não foi o que ocorreu. Através de medidas de potencial de corrente, os autores observaram também que o ponto isoelétrico do óxido de silício usado como substrato também era próximo de 3,9, sendo esta a explicação para a baixa quantidade adsorvida neste pH. Por outro lado, no estudo de adsorção de polianfótero semelhante, com proporção entre os grupos negativo e positivo, 19:81, ponto isoelétrico de 9,3 e peso molecular de  $62 \times 10^3$  g/mol, foi observada máxima adsorção do polianfótero para pH próximo do ponto isoelétrico (MAHLTIG et al., 2000). De acordo com os resultados

dos dois estudos anteriores, deve-se tomar cuidado com o ponto isoelétrico do substrato quando se fizer estudos de adsorção de polianfóteros.

Outro estudo sobre adsorção de polianfóteros diblocos copolímeros foi realizado pelo mesmo grupo de pesquisa em 2001 (MAHLTIG; JÉRÔME; STAMM, 2001). Estes autores utilizaram três polianfóteros com semelhantes pesos moleculares, porém, com diferentes proporções entre os grupos negativos e positivos, PMAA-*b*-PDMAEMA, 84:16, 55:45, e 29:71. Neste caso, o pH do ponto isoelétrico aumentou com o tamanho do bloco positivo (PDMAEMA), correspondendo aos valores de pH 3,8; 5,9 e 8,9, respectivamente.

Considerando adsorção em superfícies de fibra, quantidade adsorvida significativa também foi encontrada quando os polianfóteros se encontravam com carga líquida neutra ou negativa (SEZAKI et al., 2006b). Semelhante ao comportamento encontrado por Mahltig et al. (2000), esses autores encontraram um platô depois de 60 min de incubação para a adsorção do polianfótero. Estes autores encontraram que a adsorção aumenta com a concentração de sal até o valor de 1000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  ( $\sim 10$  mM).

Mesmo com a dificuldade de mostrar na prática como acontece a adsorção de polianfóteros, mono ou multicamadas, Song (2008) sugeriu que a adsorção desses polímeros, para condições fixas de pH, 7,0, e concentração de sal, 1000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , estudada através da técnica da balança microgravimétrica com sensores de cristal de quartzo e com dissipação de energia, ocorria em multicamadas. A formação de multicamadas sobre a superfície carregada foi proposta a partir de observações de valores elevados de mudanças na frequência e na dissipação de energia com o tempo, a qual ocorria especialmente para o polímero de maior densidade de carga. Em sua explicação, Song (2008) considerou a teoria proposta por Dobrynin; Obukhov e Rubinstein (1999), a qual descreveu a polarização da cadeia pelo campo elétrico externo criado por uma superfície carregada e a deposição das cadeias do polianfótero em multicamadas. Song (2008) utilizou em seu estudo as mesmas amostras de polímeros usadas no estudo de Hubbe et al. (2007a): quatro amostras de polianfóteros com densidades de carga crescentes e aleatoriamente distribuídas, porém, com a mesma proporção entre os grupos positivo (dimetil amino propilacrilamida) e negativo (ácido itacônico), 5:4, respectivamente. Os pesos

moleculares médios dessas amostras eram semelhantes com, aproximadamente,  $3 \times 10^6$  g/mol. As proporções entre os grupos positivos e negativos para as quatro amostras em mol %, foram: 2,5:1, 5:2, 10:4 e 20:8.

Em complemento ao trabalho de Song (2008), Song et al. (2010) reportam a separação de fases ou microprecipitação dos polianfóteros na interface, devido à polarização, seguida de interação entre a camada de polímero adsorvida e as cadeias da solução, como fenômeno responsável pela formação de camadas. Camadas mais viscoelásticas foram obtidas para a amostra de polianfótero densidade de carga mais elevada, devido as grandes variações na dissipação de energia observadas. No caso de superfície de filme de celulose, em que a adsorção foi mais limitada, os efeitos de polarização e interação eletrostática foram menos significativos.

#### **5.3.4.4 Propriedades viscoelásticas de camadas de polianfóteros adsorvidas em superfícies carregadas**

Para determinação das propriedades viscoelásticas de camadas de polímeros adsorvidas em superfícies carregadas, a balança microgravimétrica com cristal de quartzo e dissipação de energia é a técnica mais utilizada ( HÖÖK et al., 1998a; TAMMELIN et al., 2004; NOTLEY; ERIKSSON; WÅGBERG, 2005; ONDARAL; WÅGBERG; ENARSSON, 2006; KONTTURI et al., 2008; SONG, 2008).

O efeito da força iônica nas propriedades viscoelásticas de camadas de amido catiônico adsorvidas em sensores de sílica, para pH 7,5, foi estudado por Tammelin et al. (2004) utilizando a técnica da balança microgravimétrica. Para força iônica quase nula, ou seja, sem sal, as camadas adsorvidas eram finas e rígidas, sendo a quantidade adsorvida na superfície calculada pela equação de Sauerbrey (SAUERBREY, 1959). Entretanto, para força iônica correspondente à 100mM NaCl, a camada adsorvida foi mais bem estimada utilizando o modelo viscoelástico de Voigt (VOINOVA et al., 1999). Neste caso, a quantidade adsorvida foi maior. Para estes autores, a adição de eletrólitos de baixo peso molecular impede tanto a repulsão eletrostática intramolecular quanto a repulsão entre o polímero e a

superfície. Para os dois casos, Tammelin et al. (2004) explicam que houve um aumento da quantidade adsorvida devido à redução do comprimento do polímero e a modificação da sua conformação na superfície, levando a formação de camada mais espessa e mais viscoelásticas.

As propriedades viscoelásticas de multicamadas adsorvidas em substrato de sílica, intercalando polímeros, positivo e negativo, em diferentes condições de pH, foram estudadas por Notley; Eriksson e Wågberg (2005) através da técnica da balança microgravimétrica com dissipação de energia. Estes autores encontraram que a estrutura da multicamada era fortemente dependente da camada mais externa adsorvida a qual estava relacionada com a densidade de carga. Neste caso, estes autores verificaram que a viscoelasticidade aumentava quando a última camada adsorvida era positiva. Camadas mais viscoelásticas foram encontradas para a combinação polímero positivo no pH 7,5 e polímero negativo no pH 3,5.

Considerando polianfóteros sintéticos, na prática, as pesquisas referentes às propriedades viscoelásticas de camadas adsorvidas em superfícies carregadas são recentes. Em estudos realizados por Song (2008) e por Song et al. (2010), as propriedades viscoelásticas de quatro amostras de polianfóteros, para condições fixas de pH 7 e de força iônica 1000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  NaCl, foram realizadas *in situ* através da técnica de balança microgravimétrica com cristal de quartzo e dissipação de energia. Camadas mais viscoelásticas, o que correspondeu a maiores valores de mudança em dissipação de energia com o tempo, foram encontradas para o polianfótero com maior densidade de carga, 20:8 para os grupos positivo e negativo, respectivamente. Resultados mais reais foram determinados a partir do *software* do equipamento, *Qtools*, em que foram consideradas três frequências harmônicas para determinação dos valores estimados através do modelo viscoelástico de Voigt. Para o polianfótero 5:2, a espessura estimada foi o dobro da espessura estimada com o modelo rígido, 15 nm e 30 nm, antes da lavagem, e 10 nm e 20 nm, após a lavagem. Para o polianfótero com densidade de carga intermediária, 10:4, o valor estimado para espessura até atingir o equilíbrio foi quatro vezes maior do que o valor estimado considerando camada rígida, 100 nm e 25 nm, respectivamente. Entretanto, após a etapa de lavagem, estes autores observaram que esses valores se aproximavam, 13

nm. Para os autores, a força de interação entre as estruturas e a superfície não eram fortes o suficiente para mantê-las adsorvidas.

As propriedades viscoelásticas das camadas de polímeros adsorvidas e a cinética de adsorção podem também ser avaliadas através de gráficos de dissipação de energia versus frequência em que o tempo é considerado como um parâmetro implícito, *D-f plots*. Nestes tipos de gráficos, diferenças no comportamento de adsorção de polímeros podem ser reveladas, as quais não são vistas diretamente nos gráficos de mudanças na frequência e na dissipação por tempo isoladamente.

Alguns estudos de literatura que utilizaram o gráfico tipo *D-f plots* para explicação das propriedades viscoelásticas e da cinética de adsorção de polímeros em interface sólido-líquido podem ser citados (ONDARAL; WÅGBERG; ENARSSON, 2006; KONTTURI et al., 2008).

Ondaral; Wågberg e Enarsson (2006) observaram que a adsorção de poliesteramida em superfície de óxido de silício para diferentes valores de pH (5, 8 e 10) e de concentração de sal (0 e 10 mM NaCl) formavam camadas rígidas.

Kontturi et al. (2008) verificaram que camada mais rígida foi formada na adsorção em filme de celulose de amido catiônico com grau de substituição de 0,75. Por outro lado, camada mais dissipativa era formada com amido catiônico com grau de substituição menor, 0,20.

## **5.4 MATERIAIS E MÉTODOS**

### **5.4.1 Materiais**

Água destilada foi usada para formação de folhas manuais em laboratório no estudo do efeito da adição de polianfóteros como agente de resistência a seco do papel. Em todos os outros testes deste estudo foi utilizada água milli-Q.

Soluções aquosas de hidróxido de sódio e ácido clorídrico 0,1 N foram preparadas para ajuste de pH do meio de dispersão.

Soluções de cloreto de sódio nos níveis de concentração de 0,1, 1, 10, 100 e 1000 mM foram preparadas para serem utilizadas no estudo do efeito da força iônica na adsorção do polianfótero em pH fixo de  $4,3 \pm 0,05$ .

Todas as substâncias inorgânicas utilizadas neste estudo foram de grau analítico.

#### 5.4.1.1 Fibras celulósicas

Nos testes de adsorção em fibras celulósicas seguidos da preparação de folhas e de teste físicos, foi utilizada polpa kraft branqueada de eucalipto pretratada. O pretratamento consistiu na remoção da fração de finos através da lavagem exaustiva com água corrente, destilada, com o auxílio de uma peneira de 100 mesh. Depois desta etapa, o pH e o teor de sal eram ajustados para 6,5 e 1 mM NaCl, respectivamente. Para caracterização da polpa, foi coletada uma amostra para análise com o analisador de fibras (*Fiber Quality Analysis LDA02*) de acordo com a metodologia TAPPI T 271-om-98. Os resultados da caracterização podem ser vistos na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Resultados da análise da polpa

Parâmetro	Comprimento médio, mm	Largura média, $\mu\text{m}$	Teor de finos, %	Elemento de vasos, #	Comprimento de vasos, mm	Largura de vasos, $\mu\text{m}$
Média aritmética	0,719	16,43	0,69	6,5	0,53	133,48
Desvio padrão	0,006	0,096	0,069	2,082	0,032	9,194

Nota: O número de fibras contadas foi de 3000. A fração de finos foi classificada como as partículas com dimensões entre 0,05 e 0,2 mm.

A suspensão de fibras foi desaguada por centrifugação, desagregada e acondicionada em sacos de polietileno sob refrigeração. O teor seco foi determinado em triplicata.

#### 5.4.1.2 Superfícies modelos

As superfícies modelos usadas neste trabalho para o estudo de adsorção de polianfóteros foram: substrato de sílica e filmes ultrafinos de celulose para uso na balança microgravimétrica, e os *wafers* de óxido de silício para uso no microscópio de força atômica. Descrição detalhada de limpeza, preparação e ativação da superfície do óxido de silício pode ser vista no tópico 4.2.3 do capítulo 4.

#### 5.4.1.3 Polianfótero

O polianfótero usado neste trabalho foi sintetizado *via* polimerização por radical livre, com distribuição randômica dos três monômeros que fazem parte de sua composição (Figura 5.4, extraída de Wang et al., 2006). O monômero positivo foi o dimetil aminopropil acrilamida (DMPAA), o negativo foi o ácido metileno butanodióico, também conhecido como ácido itacônico (IA). O monômero neutro, usado na quantidade suficiente para completar a composição final do polianfótero, 100%, foi a acrilamida. O peso molecular do polímero sintetizado foi de  $2,93 \times 10^6$  g/mol, com proporção dos grupos catiônico e aniônico de 5:4, de acordo com medições feitas em trabalho anterior, através da técnica de ressonância magnética nuclear (WANG et al., 2006). De acordo com esse trabalho, a viscosidade da solução aquosa do polianfótero com concentração de 1 g/l foi de 2400 mPa.s (25 °C) e ponto isoelétrico de 7,5. Deste ponto em diante, a nomenclatura PANf será adotada para substituir a palavra polianfótero.

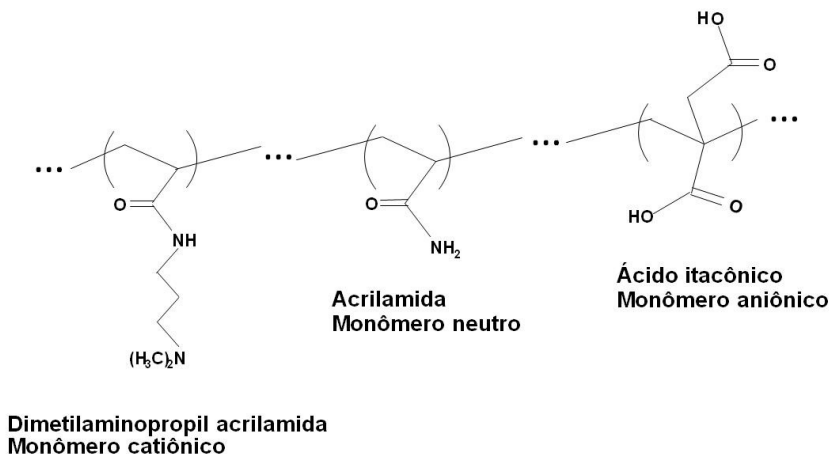


Figura 5.4 – Composição molecular do polianfótero preparado randomicamente via polimerização por radical livre.

## 5.4.2 Métodos

### 5.4.2.1 Adsorção do polianfótero em superfície de fibra, preparação de folhas manuais e teste de resistência mecânica

Diferentemente de Sezaki et al. (2006b) e Mahltig et al. (2000) que encontram 60 min para o tempo de equilíbrio na adsorção de polianfóteros em fibras, os testes preliminares de adsorção realizados neste estudo mostraram que 30 min eram suficientes (Figura 5.5.A). O teste foi realizado da forma descrita a seguir. A uma suspensão de fibras, com consistência de 0,5%, pH 6,5 e concentração de sal de 10 mM NaCl, foram dosados 1% de polianfótero, base fibra. Sob constante agitação, foram retiradas alíquotas da suspensão, ao longo do teste, e filtrada sob vácuo. O filtrado foi titulado com solução de sal de sulfato de potássio polivinil (PVSK), 0,001N, em pH 3, de acordo com o procedimento descrito por Sezaki et al. (2006a). A quantidade não adsorvida ainda presente no filtrado foi estimada a partir da confecção da curva de calibração (Figura 5.5B). Esta curva foi construída nas mesmas condições de pH e de concentração de sal, a partir da titulação de seis concentrações conhecidas de polianfóteros.



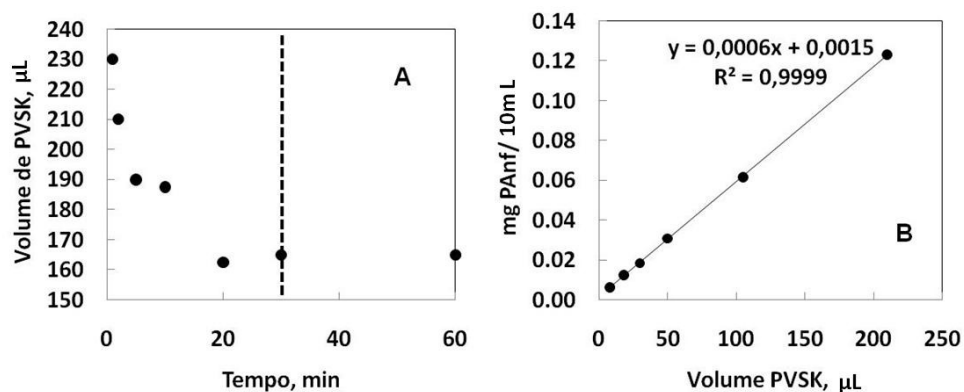


Figura 5.5 – (A) Volume de PVSK consumido em função do tempo de retenção na adsorção do polianfótero, e (B) curva de calibração massa do polianfótero em função do volume de PVSK gasto na titulação.

As folhas manuais de laboratório foram preparadas de acordo com o método TAPPI T205. As fibras foram ressuspensas para a consistência de 0,3%. Antes de cada teste, solução do polianfótero era preparada sob as condições desejadas de pH, força iônica e dosagem do polímero.

As condições de pH, concentração de sal e dosagem do polímero para cada teste podem ser visualizadas na Tabela 5.2. A temperatura dos testes de adsorção foi ambiente,  $25 \pm 2$  °C. Em todos os testes, a concentração de sal era ajustada e o pH era continuamente monitorado durante os 30 min. Quantidade suficiente de água com pH e concentração de sal correspondentes ao teste era preparada para ser usada na formação das folhas, de forma a manter as mesmas condições de cada teste conforme Tabela 5.2.

As folhas secas eram acondicionadas em sala climatizada à temperatura e umidade relativa de  $23 \pm 1$  °C e de  $50 \pm 3\%$ , respectivamente. Os testes físicos foram realizados de acordo com a norma TAPPI T404, índice de tração, e TAPPI T833 pm-94, resistência de ligação interfibras, conhecido como Scott Bond. Foram realizadas, no mínimo, cinco repetições.

Tabela 5.2 – Condições de adsorção do polianfótero nas fibras

Condições (Propriedade avaliada)	pH	Concentração de sal, mM NaCl	Dosagem do polímero, % base fibra
Efeito da dosagem	6,5	1,0	0
(Comprimento de	6,5	1,0	0,29
autorruptura, km, e	6,5	1,0	0,58
Teste de Scott Bond, J/m <sup>2</sup> )			
Efeito do pH	4,3	10,0	0,30
(Índice de tração,	6,5	10,0	0,30
N.m/g)	7,3	10,0	0,30
	8,5	10,0	0,30
Efeito da força iônica	4,3	5,0	0,30
(Índice de tração,	4,3	10,0	0,30
N.m/g)	4,3	100,0	0,30

#### 5.4.2.2 Polianfótero em solução

As propriedades de turbidez, de densidade de carga e de espalhamento dinâmico de luz das soluções de polianfóteros foram determinadas em (a) larga faixa de pH para concentração de sal fixa de 10 mM [NaCl] e em (b) pH fixo em cinco níveis de concentração de sal ambos à temperatura ambiente, 25 °C, conforme Tabela 5.3.

Tabela 5.3 – Condições dos teste com polianfótero em solução para as propriedades turbidez, densidade de carga e diâmetro hidrodinâmico

Condições (Propriedade avaliada)	pH	Concentração de sal, mM NaCl
Turbidez, NTU	3,3 a 10,2	10
	35 determinações	
	4,3	0,1, 1, 10, 100 e 1000
Densidade de carga, mEq/L	4,3 a 8,9	10
	16 determinações	
	4,3	0,1, 1, 10 e 100
Diâmetro hidrodinâmico, nm	Faixa de pH 4,3 a 9,5	10
	7 determinações	
	4,3	0,1, 1, 10, 100 e 1000

#### 5.4.2.2.1 Turbidez

As determinações de turbidez foram realizadas com o turbidímetro DRT-15CE fabricado pela HF Scientific, Inc. para concentração de polianfótero de 168 mg/L. Foram realizadas várias determinações ao longo da curva de pH e em cinco níveis de força iônica (Tabela 5.3). Solução do polianfótero com concentração de 168 mg/L foi preparada e ajustada o pH para 3,3 com solução de HCl 0,01N. A partir deste ponto, gotas de solução de NaOH 0,01N eram adicionadas a solução de polianfótero. Após atingir o pH de equilíbrio, amostra da solução era coletada e medida a turbidez. Este procedimento foi realizado sob agitação ao longo da faixa de pH estudada para os cinco níveis de concentração de sal.

#### 5.4.2.2.2 Densidade de carga

A densidade de carga teórica do polianfótero usado neste estudo foi de 0,20 mol/mol de grupos catiônicos e 0,16 mol/mol de grupos aniônicos (WANG et al., 2007). Como este tipo de polímero tem cargas positivas e negativas, espera-se que a densidade de carga líquida mude com a variação do pH da solução. O efeito da força iônica, em mM, na densidade de carga líquida, em mEq/L, foi estudado em cinco níveis para pH fixo de  $4,3 \pm 0,05$  (Tabela 5.3). Alíquotas de 10 mL da solução do polianfótero com 168 mg/L foram tituladas com solução de sal de sulfato de potássio polivinil (PVSK) 0,001N, até atingir o ponto neutro de corrente em mV, medido pelo equipamento Mütek PCD-03pH fabricado pela BTG.

Para determinação da densidade de carga ao longo do pH, 200 mL da solução do polianfótero foram preparados e ajustados o pH para 4,3. A medida em que se adicionava a solução de hidróxido de sódio sob agitação, esperava-se atingir o equilíbrio e fazia-se a determinação da densidade de carga. Foram feitas 16 determinações ao longo da faixa de pH.

Para determinação da densidade de carga de cada solução de polianfótero em diferentes concentrações de sal, foram preparados 100 mL para cada concentração e ajustas para pH  $4,3 \pm 0,05$ . Alíquota de 10 mL foi retirada para determinação da densidade de carga. Na concentração de 1000 mM não foi possível determinar pois a elevada concentração de eletrólitos interferiu na sensibilidade do equipamento.

A explicação do princípio de funcionamento desse equipamento pode ser encontrada no tópico 4.3.4 do capítulo 4.

#### 5.4.2.2.3 Diâmetro hidrodinâmico das partículas

A determinação do diâmetro hidrodinâmico das partículas em solução, para diferentes níveis de pH e de concentração de sal conforme Tabela 5.3, foi realizada através da técnica de espalhamento dinâmico de luz (DLS) com o equipamento BECKMAN COULTER N4 PLUS, fabricado pela Beckman Coulter, Inc., Califórnia,

EUA. Este sistema era composto de uma fonte de laser de Helio-Neon, 10mW, equivalente ao comprimento de onda de 632,8 nm. As funções de autocorrelação (ACF) foram determinadas para cada pH da solução na concentração do polianfótero de 336 mg/L. Esta concentração permitiu que o coeficiente de difusão das partículas por segundos se encontrasse dentro da faixa recomendada pelo fabricante,  $5,0 \times 10^4$  até  $1,0 \times 10^6$ . Os resultados de autocorrelação foram relacionados com o coeficiente de difusão e, a partir deste, o tamanho da partícula foi calculado com a equação de Stokes-Einstein com espalhamento de luz detectado nos ângulos 30,2; 62,6 e 90°. Os testes foram realizados, pelo menos, em duplicata.

Para avaliação dos resultados, foi considerada a análise unimodal associada aos critérios sugeridos pelo manual do fabricante para avaliação de amostras com larga distribuição de tamanho de partículas. Os critérios considerados foram: (1) volume de espalhamento, o qual é proporcional a quantidade de luz espalhada. Nesse critério, a quantidade de luz espalhada em um determinado ângulo  $\beta$  é maior do a mesma quantidade de luz espalhada no ângulo de 90° em um fator de  $1/\sin\beta$ . Neste caso, as dimensões de partículas menores são mais realistas medidas em ângulos maiores; (2) O tempo de coleta para o processo de difusão visto por um ângulo  $\beta < 90^\circ$  é  $(1/k)^2$  mais longo do que o tempo de coleta no ângulo de 90°, em que  $1/k$  significa distância percorrida. Portanto, para partículas de pequenas dimensões, quanto menor o ângulo de detecção maior o tamanho aparente da partícula; (3) Partículas com índice de refração maior do que o índice de refração do meio mostraram menores valores de espalhamento de luz em ângulos maiores e, ao contrário, maiores espalhamentos de luz em ângulos menores; Por fim, (4) a dimensão da partícula é determinada baseando-se no movimento Browniano. Se a forma da partícula se distancia do formato esférico, além da difusão translacional ela também sofre difusão rotacional. Esses efeitos são minimizados quando a medição é realizada em ângulos menores. Dessa forma, os resultados alcançados com o ângulo de 62,6° foram considerados na avaliação dos resultados desde que neste ângulo os critérios puderam ser atendidos em maior proporção e os erros minimizados. Os resultados alcançados para todos os ângulos podem ser encontrados no Apêndice B, Tabelas B6 a B10.

Para determinação do diâmetro hidrodinâmico, 100 mL de solução foram preparados, ajustado o pH sob agitação, esperado atingir o equilíbrio e realizado a leitura no equipamento.

Para cada concentração de sal, foram preparadas 100 mL de solução de polianfótero e ajustado o pH para  $4,3 \pm 0,05$  sob agitação, seguida de leitura no equipamento.

A explicação do princípio de funcionamento desse equipamento pode ser encontrada no tópico 4.3.3 do capítulo 4.

### **5.4.2.3 Adsorção em superfícies modelos**

#### **5.4.2.3.1 Balança microgravimétrica com dissipação de energia**

Balança microgravimétrica com dissipação de energia composta por quatro câmaras (QCMD E4 fabricado pela empresa Q-Sense, Suécia) foi utilizada para avaliação da adsorção do polianfótero em superfícies modelos. O instrumento está acoplado a uma bomba com seringa com fluxo contínuo de entrada fixado em 130  $\mu\text{l}/\text{min}$  para todos os experimentos. As mudanças na frequência de ressonância do cristal de quartzo devido à adsorção do polianfótero foram monitoradas em tempo real permitindo, assim, o estudo da dinâmica do processo de adsorção. A mudança na dissipação de energia, relacionada ao amortecimento da oscilação do sensor, foi utilizada para estudos das propriedades viscoelásticas das camadas adsorvidas. Esta informação foi relevante no entendimento da relação entre a estrutura da camada adsorvida e o grau de hidratação das macromoléculas na interface.

As mudanças na frequência de ressonância foram assumidas como sendo diretamente proporcional à massa de polianfótero adsorvida para camadas rígidas de acordo com o reportado na literatura (SAUERBREY, 1959). Para camadas viscoelásticas, o modelo de Voigt foi usado na determinação da massa específica e da espessura da camada adsorvida (MUNRO; FRANK, 2004; TAMMELIN et al., 2006; VOGT et al., 2004; VOINOVA et al., 1999). Os dados usados no modelo de

Voigt, com o auxílio do *software Q-Tools*, incluindo a densidade e a viscosidade do meio de dispersão na presença de 168 mg/L de polianfótero, foram obtidos experimentalmente (Tabela 5.4). As densidades da solução de polianfótero em cada concentração de sal foram obtidas através da medição do peso para um volume fixo de 5000  $\mu\text{l}$  com 0,0001g de precisão usando a balança fabricada pela Adventurer SL de Ohaus. A viscosidade foi determinada segundo a norma TAPPI T230 om-89 usando o viscosímetro fabricado pela empresa Cannon Instrument. Os valores médios destes parâmetros foram determinados com quatro repetições a temperatura ambiente, 25 °C.

Tabela 5.4 – Resultados de densidade e de viscosidade do meio de dispersão na presença de 168 mg/L de polianfótero para diferentes condições de força iônica

Parâmetro do fluido	Concentração de sal, mM [NaCl]				
	0,1	1	10	100	1000
Densidade ( $\rho$ ), kg/m <sup>3</sup>	1002,94	1000,23	1002,31	1005,74	1043,72
Viscosidade ( $\eta$ ), kg/m.s	0,00107	0,00109	0,00100	0,000968	0,00187

A densidade da camada do polianfótero usado neste estudo foi calculada como  $\rho_{PAnf} = 1255 \text{ kg/m}^3$  pela Equação 5.2:

$$\rho_{PAnf} = x_1\rho_1 + x_2\rho_2 + x_3\rho_3 \quad \text{Equação 5.2}$$

Em que, DMAPAA<sup>35</sup>,  $x_1=0,2 \text{ mol/mol}$  e  $\rho_1 = 952 \text{ kg/m}^3$ ; PAM<sup>36</sup>,  $x_2=0,72 \text{ mol/mol}$  e  $\rho_2 = 1302 \text{ kg/m}^3$ ; e IA<sup>37</sup>,  $x_3 = 0,08 \text{ mol/mol}$  e  $\rho_3 = 1573 \text{ kg/m}^3$  (Whitaker Oil Company, 2008).

<sup>35</sup> ChemYQ. China. N,N-dimethyl aminopropyl acrylamide; DMAPAA. Disponível em: <<http://www.chemyq.com/En/xz/xz13/127669cadgx.htm>>. Acesso em: 21 dez. 2008.

<sup>36</sup> NIANWEI, Y.; KEQIANG, C. Ultrasonically initiated emulsifier-free emulsion copolymerization of n-butyl acrylate and acrylamide. Part I: Polymerization mechanism *Polymer*. **Polymer**, v. 45, p. 3587-3594, 2004.

Assim, considerando que a camada do polianfótero está 50% hidratada, 0,5 mol/mol, a densidade efetiva da camada usada no *software Q-Tools* foi de 1128 kg/m<sup>3</sup> (1128x0,5 + 1000x0,5). Apesar de a densidade da camada ter sua quantidade de água arbitrada, análises de sensibilidade realizada com outros valores de densidade mostraram pequenas diferenças nos parâmetros de saída do *software Q-Tools*. Além disso, esse valor é usado apenas como dado de entrada para fins comparativos.

Os resultados de mudança em frequência e de dissipação de energia foram monitorados com o tempo, antes e depois da injeção do polímero, para os diferentes substratos e as diferentes condições de força iônica e de pH. No final do processo de adsorção foram efetuadas lavagens com o respectivo meio de dispersão, sem polímero, com o objetivo de determinar a quantidade de polímero efetivamente adsorvida. Durante os experimentos, o conjunto célula-líquido foi estabilizado em 25 °C e cada solução foi injetada paralelamente à superfície de adsorção através de uma bomba a um fluxo contínuo de 130 µl/min. Antes da injeção da solução com polímero, as superfícies modelos eram montadas nas células, injetada a solução sem polímero e o conjunto era deixado em repouso durante à noite para atingir o equilíbrio, visando boa linha de base. Todos os experimentos com a balança microgravimétrica foram repetidos pelo menos duas vezes. Das doze frequências harmônicas, em cada repetição, os resultados foram salvos para as primeiras cinco frequências, 3<sup>o</sup>, 5<sup>o</sup>, 7<sup>o</sup>, 9<sup>o</sup> e 11<sup>o</sup>. Destas cinco frequências harmônicas, os resultados da terceira são usados na avaliação dos resultados.

Para avaliação do efeito do pH na adsorção do polianfótero, foram adotados três níveis de pH 4,3; 6,5 e 8,5. Substratos de óxido de silício previamente preparados de acordo com o descrito no tópico 4.2.3 do capítulo 4, foram utilizados como superfícies modelos nos experimentos de efeito de pH na adsorção de polianfóteros.

Substratos de óxido de silício e superfícies de filme de celulose, estas preparadas de acordo com o descrito nos tópicos 4.2.3 e 4.2.2 do capítulo 4, respectivamente, foram utilizados para avaliação do efeito da força iônica na adsorção do polímero.

---

<sup>37</sup> Whitakeroil Oil Company. United States. Itaconic Acid - Material Safety Data Sheet. Disponível em: <<http://www.whitakeroil.com/product-details/items/485.html>>. Acesso em: 21 dez. 2008.



As condições fixas de pH 4,3 em cinco níveis de força iônica, 0,1; 1,0; 10; 100 e 1000 mM, foram adotadas. A dinâmica de adsorção e o grau de hidratação das camadas adsorvidas foram avaliadas nas condições de pH fixo e força iônica variada. As espessuras das camadas e as quantidades de massa adsorvidas foram avaliadas para diferentes condições de concentração de sal.

A descrição detalhada do princípio de funcionamento da balança microgravimétrica pode ser encontrada do tópico 4.3.1 do quarto capítulo.

#### **5.4.2.3.2 Microscopia de força atômica**

Antes de proceder com as imagens no microscópio de força atômica (AFM), foram realizados os testes de adsorção do polímero em contato com superfícies dos *wafers* de silício, (15 x 15) mm<sup>2</sup> conforme a seguir. Soluções do polianfótero com 168 mg/L, para cada nível de pH (4,3; 6,5 e 8,5) a concentração fixa de sal de 10 mM, foram preparadas. Os substratos de silício foram fixados em pinças metálicas, na posição vertical, e imersos em 40 mL de solução do polímero em becker. Durante o processo de adsorção, o sistema foi continuamente agitado. Todos os testes de adsorção nos *wafers* de silício foram feitos sob as mesmas condições com variação do pH de adsorção. Conforme mostrado na Figura 5.5A, o tempo de 30 min também foi utilizado como o tempo de incubação nos testes de adsorção nos *wafers* de silício. Depois deste tempo, o processo de adsorção foi interrompido e os substratos com o filme de polianfótero foram lavados com solução sem polímero sob as mesmas condições de pH e de concentração de sal. Os filmes foram secos com nitrogênio e armazenados em placas de Petri dentro do dessecador contendo sílica gel. As imagens foram realizadas em AFM Nanoscope III da Digital Instrument Co, EUA, no modo de contato intermitente. Duas áreas foram escaneadas para estudo, (5 x 5) e (1 x 1) μm<sup>2</sup>.

A descrição detalhada do princípio de funcionamento da microscopia de força atômica pode ser encontrada do tópico 4.3.2 do quarto capítulo.

## 5.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.5.1 Efeito do polianfótero na resistência do papel

O efeito do polianfótero na resistência a seco do papel foi verificado para diferentes dosagens do polímero, em diferentes condições de pH e de força iônica. No estudo de cada efeito, as outras duas variáveis permaneceram constantes.

#### 5.5.1.1 Efeito da dosagem do polianfótero

O efeito da dosagem do polianfótero na resistência do papel foi estudado em três níveis, através de medições do comprimento de autorruptura da folha, norma TAPPI T404, e do teste de determinação da resistência interfibras por área de amostra de papel, Teste de *Scott Bond*, norma TAPPI T833 pm-94. Pode ser observado que tanto o comprimento de autorruptura (Figura 5.6) quanto à resistência das ligações interfibras (Figura 5.7), aumentaram com a dosagem do polímero. Estes resultados estão de acordo com os resultados encontrados por de Yamaguchi et al. (2008). Estes autores estudaram o efeito da dosagem de polímero em fibras curtas de fábrica americana. Eles utilizaram amostra de polianfótero com densidade de carga inferior ao polianfótero utilizado neste trabalho, 5:2 mol % para a proporção dos grupos positivo e negativo, nas condições de pH 7,0 e 1000  $\mu\text{S}/\text{cm}$   $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

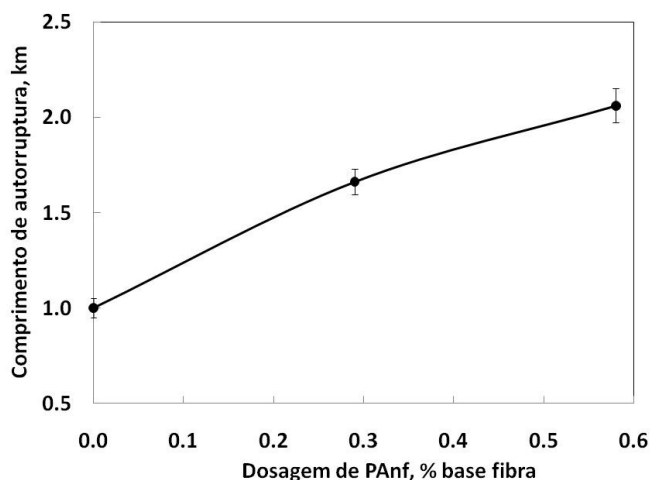


Figura 5.6 – Efeito da dosagem do polianfótero no comprimento de autorruptura do papel. Condições dos testes de adsorção: 168 mg/L, 1 mM [NaCl] e 25 °C.

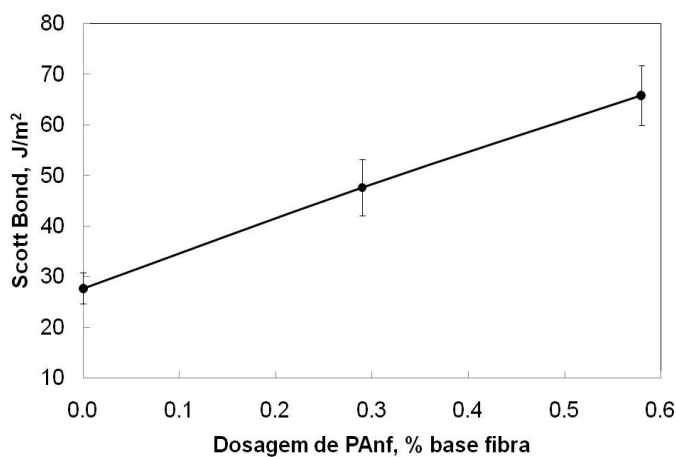


Figura 5.7 - Efeito da dosagem do polianfótero nos resultados de resistência das ligações interfibras medidos pelo teste de Scott Bond. Condições dos testes de adsorção: 168 mg/L, 1 mM [NaCl] e 25 °C.

De acordo com a Figura 5.8 também pode ser observado que a quantidade de polímero efetivamente adsorvida pela superfície das fibras também foi diretamente proporcional à dosagem para a faixa utilizada. Isso poderia contribuir com o aumento da força de ligação em nível molecular e com o aumento da área de ligação interfibras, conforme reportado por Page (1969). Comportamento semelhante foi

encontrado por Sezaki et al. (2006b) quando estes autores estudaram o efeito da concentração de três polianfóteros tribloco na quantidade adsorvida sobre o substrato de fibra de celulose, com diferentes proporções para os grupos positivos e negativos.

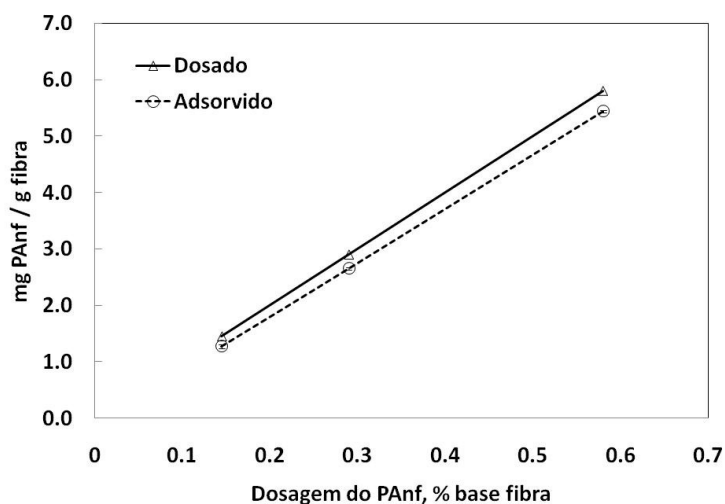


Figura 5.8 – Comparação entre a quantidade dosada de polianfótero e a quantidade adsorvida na superfície da fibra. Condições dos testes de adsorção: 168 mg/L, 1 mM [NaCl], pH 6,5 e 25 °C.

### 5.5.1.2 Efeito do pH

O estudo do efeito do pH na resistência do papel foi realizado em quatro valores de pH, incluindo o ponto isoelétrico, usando dosagem fixa de 0,3% de polianfótero base polpa seca, através da avaliação da propriedade índice de tração. Como pode ser verificado na Figura 5.9, os resultados mais elevados para o índice de tração foram encontrados em valores de pH intermediários. Melhor resultado foi encontrado no pH do ponto isoelétrico, pH 7,3. Considerando valores de pH mais baixos, os resultados de índice de tração aumentam do pH ácido para o pH do ponto isoelétrico (7,3). Após este ponto, a resistência cai drasticamente. Este comportamento está de acordo com o encontrado por Hubbe et al. (2007a) para polpa de fibra curta

branqueada, onde foram considerados três níveis de pH: 4,0; 5,0 e 8,5. Estes autores usaram amostras de polianfóteros com a mesma proporção dos grupos positivos e negativos que o polianfótero utilizado neste estudo. No caso deles, melhor resultado para comprimento de autorruptura foi encontrado para o pH intermediário (pH 5,0).

De acordo com os resultados mostrados neste trabalho (Figura 5.6) e no trabalho de Yamaguchi et al. (2008) sobre o efeito da dosagem no comprimento de autorruptura, pode-se esperar que a quantidade adsorvida, a qual foi proporcional a dosagem de polímero, exerce efeito importante na propriedade de resistência do papel. Embora os autores Sezaki et al. (2006b), Mahltig et al. (1999); por Mahltig et al. (2000) e Tran et al. (2006) tenham verificado o efeito do pH na adsorção de polianfóteros em substratos modelos sem verificar o efeito na resistência do papel, estes autores mostraram que a maior quantidade adsorvida deste tipo de polímero se encontrava próximo ao ponto isoelétrico. Fato este que coincide com o resultado mais elevado de índice de tração alcançado neste trabalho (Figura 5.9).

Sezaki et al. (2006b) verificaram, também, que polianfóteros negativamente carregados ou simétricos (carga nula) eram significativamente adsorvidos sobre as fibras. Entretanto, a quantidade adsorvida era menor quando comparada com o polímero positivamente carregado. O mesmo também foi encontrado por Dobrynin; Rubinstein e Joanny (1997) considerando estudos teóricos. Considerando os resultados observados nos dois estudos anteriores, pode-se verificar que a possível adsorção que ocorreu em superfícies com os mesmos sinais, fibra e polímero, para pH acima do ponto isoelétrico, pH 8,5, não teve efeito positivo nos resultados de resistência do papel (Figura 5.9). Por outro lado, partindo do pH com carga líquida positiva, pH 4,3, até a carga neutra, pH 7,3, o índice de tração aumenta em torno de 21%. No caso do ponto isoelétrico, o desenvolvimento da carga líquida negativa na superfície da fibra e a neutralização do polímero favoreceram as ligações interfibras. A polarização da cadeia através do campo elétrico externo (DOBRYNIN, A. V., OBUKHOV, S. P., RUBINSTEIN, 1999, e SONG, 2008) e a adsorção em camadas favorecida pela separação de fases na interface sólido-líquido (SONG et al., 2010) podem ter favorecido a adsorção de maiores quantidades de polímero em valores de pH próximos ao ponto isoelétrico.

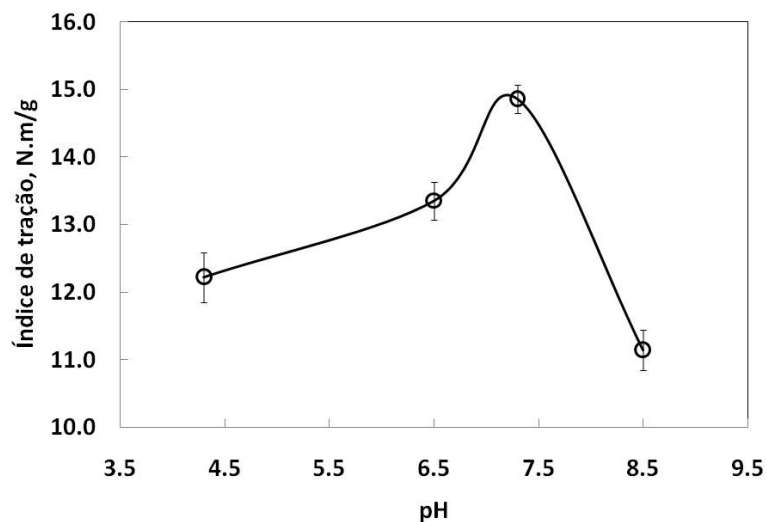


Figura 5.9 – Efeito do pH no índice de tração do papel. Condições dos testes de adsorção: dosagem de 0,3% base polpa seca, 168 mg/L, 10 mM [NaCl] e 25 °C.

### 5.5.1.3 Efeito da força iônica

Na Figura 5.10 são mostrados os resultados do estudo do efeito da força iônica na resistência do papel em três níveis de concentração de sal (5, 10 e 100 mM). De acordo com os resultados, não houve diferença significativa nesta propriedade para os níveis estudados.

Embora seja evidente na literatura o aumento da adsorção do polianfótero com o aumento da concentração de sal, tal como descrito em Mahltig et al. (1999) e em Sezaki et al. (2006b), isto não implicou em aumento do índice de tração. Confronte-se Figura 5.9 em relação à variação de pH com a Figura 5.10 para extremo de pH 4,3 em relação à concentração de sal.

Mesmo considerando que haja uma tendência de aumento desta propriedade com o aumento da concentração do sal (Figura 5.10), a grande variabilidade dos resultados não permite dizer que estes parâmetros sejam diretamente proporcionais.

Na literatura explica-se que é esperado que haja mudança na conformação de polieletrólitos monocarregados e polianfóteros com a variação da concentração de

sal na solução. De acordo com Bohidar (2002) polieletrólitos e polianfóteros respondem de forma diferente quando a concentração de sal do sistema varia a depender do pH. Considerando os polianfóteros, a elevação da concentração de sal faz com que estas moléculas tomem a forma estendida, especialmente no seu ponto isoelétrico, porque os eletrólitos impedem a interação eletrostática entre os sítios positivos e negativos da cadeia. Por outro lado, há encolhimento das cadeias de polieletrólitos monocarregados com o aumento da concentração de sal.

As repetições dos resultados dos testes físicos de encontram no Apêndice B de acordo com o que segue: Tabela B1, efeito da dosagem no comprimento de autorruptura; Tabela B2, efeito da dosagem nas ligações interfibras; Tabela B3, efeito do pH no índice de tração para dosagem fixa de PAnf de 0,3%, e Tabela B4, efeito da força iônica no índice de tração para dosagem fixa de PAnf de 0,3%.

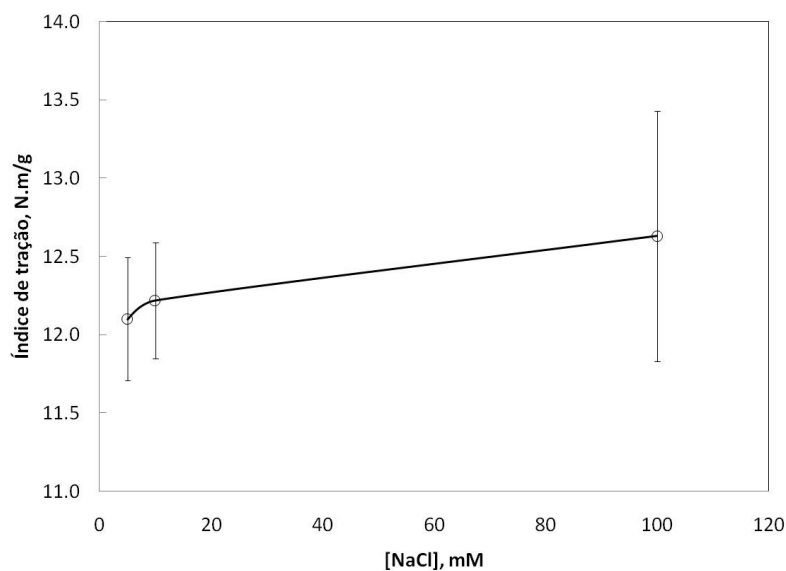


Figura 5.10 – Efeito da força iônica no índice de tração. Condições dos testes de adsorção: dosagem de 0,3% base polpa seca, 168 mg/L, pH 4,3 e 25 °C.

## 5.5.2 Estudo do polianfótero em nível molecular

Estudos em superfícies modelos em escala nanométrica, considerando as condições de pH e de força iônica, foram aqui desenvolvidos em nível molecular com o objetivo de correlacionar com os resultados de resistência do papel através da adsorção do polianfótero na superfície de fibras celulósicas.

### 5.5.2.1 Efeito do pH

O estudo do efeito do pH no comportamento de adsorção em substrato de sílica do polianfótero foi realizado em 3 níveis para concentração de sal fixa de 10 mM NaCl e temperatura de 25°C. Todos estudos de adsorção foram realizados com o auxílio de técnicas nanométricas como balança microgravimétrica com dissipação de energia, espalhamento dinâmico de luz, microscopia de força atômica, dentre outras.

#### 5.5.2.1.1 Polianfótero em solução

Para polianfóteros assimétricos, de elevada densidade de carga, como o usado neste estudo, o efeito do pH foi muito significativo. Neste estudo, o efeito do pH no comportamento do polianfótero em solução foi avaliado considerando três parâmetros: (a) a turbidez da solução e (b) o diâmetro hidrodinâmico das partículas (Figura 5.11), e (c) a densidade de carga líquida das cadeias do polímero em solução (Figura 5.12). Para todos os parâmetros, os resultados foram diferentes na faixa de pH estudada.

Para valores de pH extremos, o polímero se apresenta na condição estável e no estado solúvel na forma individual ou em pequenos agregados, os quais apresentam pouca tendência em espalhar a luz (Figura 5.11 – Detalhe: solução transparente, podendo ser vista a bancada do laboratório de cor branca). Neste caso, os resultados de turbidez foram baixos e são esperados tamanhos de partículas pequenos. Por outro lado, para valores intermediários de pH, as



macromoléculas se tornam instáveis formando estruturas de tamanhos maiores as quais produzem elevada turbidez (Figura 5.11 – Detalhe: solução turva dificultando a visibilidade da bancada de cor branca). Observa-se também que, em valores de pH próximos ao ponto isoelétrico (veja Figura 5.12), a turbidez é reduzida o que leva à formação de dois pontos de máxima turbidez na faixa de pH estudada, antes e depois do ponto isoelétrico. Comportamento similar foi encontrado por Hubbe et al. (2007a) para polianfótero semelhante ao utilizado neste trabalho (20:8), porém com menor densidade de carga (5:2). A redução dos valores de turbidez próximo ao ponto isoelétrico está consistente com o tamanho dos agregados de moléculas neste ponto, 2211 nm, o qual foi consideravelmente mais elevado do que o comprimento de onda da luz promovendo baixa eficiência no espalhamento de luz. Estes resultados estão consistentes com a formação de agregados de macromoléculas que pode resultar numa proporção mais elevada de espaços livres entre os volumes de agregados ocupados pelas cadeias de polianfóteros. Em estudos de literatura também foi observado que a formação de agregados aumenta a turbidez de soluções de polianfóteros (MAHLTIG et al., 1999; PATRICKIOS et al., 1999; MAHLTIG et al., 2000; SEZAKI et al., 2006a). Explicação para a formação de agregados foi dada por Cheong e Panagiotopoulos (2005) apud Dobrynin (2008)<sup>38</sup>. Estes autores sugerem que as interações eletrostáticas entre os monômeros de cargas opostas promovem a separação de fases das cadeias de polianfóteros em solução, ocorrendo a precipitação das cadeias.

No presente estudo, os valores encontrados para o parâmetro diâmetro hidrodinâmico médio das partículas foram mais elevados do que os valores reportados nos trabalhos de Mahltig et al. (2000) e de Mahltig et al. (1999). Este fato pode ser explicado pelo peso molecular mais elevado e pela distribuição aleatória dos monômeros no caso do polímero usado neste trabalho, diferentemente dos polianfóteros diblocos usados nos dois trabalhos de Mahltig e coautores.

A explicação exata para os dois pontos de máximos não foi encontrada na literatura. No entanto, o balanço entre os grupos positivos e negativos como explicação é

---

<sup>38</sup> CHEONG, D.W.; PANAGIOTOPOULOS, A.Z. Phase behaviour of polyampholyte chains from grand canonical Monte Carlo simulations. **Mol Phys**, v. 103, p. 031–3044, 2005 apud DOBRYNIN, A. V. Theory and simulations of charged polymers: From solution properties to polymeric nanomaterials. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 13, p. 376–388, 2008.

citado em alguns trabalhos (MAHLTIG et al., 1999; SEZAKI et al., 2006a; HUBBE et al., 2007a). Além disso, nem todos os polianfóteros apresentam este comportamento, considerando suas características e as condições do meio. Entretanto, uma explicação é sugerida neste trabalho. A partir do pH ácido, quando o polianfótero estudado apresenta características mais próximas de um polieletrólito monocarregado, o desenvolvimento de carga negativa com o aumento do pH parece promover preferencialmente as interações intramoleculares do que as interações intermoleculares (faixa de pH 3,5 até 6,5 da Figura 5.11). Neste caso, o aumento da turbidez e do tamanho das partículas apresentam comportamentos semelhantes. Por outro lado, a partir do pH 6,5 até o ponto isoelétrico, as interações intermoleculares com a separação de fases e redução da solubilidade do polianfótero, parecem ser preferenciais, culminando no ponto isoelétrico, pH 7,3. Dessa forma, os resultados de turbidez e tamanho de partícula apresentam comportamentos opostos. A partir do pH no ponto isoelétrico, o comportamento parece se inverter com o aumento do número de grupos negativos em relação aos positivos na macromolécula, até alcançar novamente macromoléculas com grande número de grupos negativos e com comportamento mais próximo de um polieletrólito comum.

A variação da turbidez ao longo do pH é reduzida com o aumento da força iônica do meio conforme pode ser verificado mais adiante na Figura 5.15. Neste caso, o efeito da blindagem de cargas se torna mais significativo (FLEER et al., 1993). É interessante observar que, no caso do polianfótero estudado, processo de separação de fases, ou seja, a solubilidade, é reversível e dependente do pH.

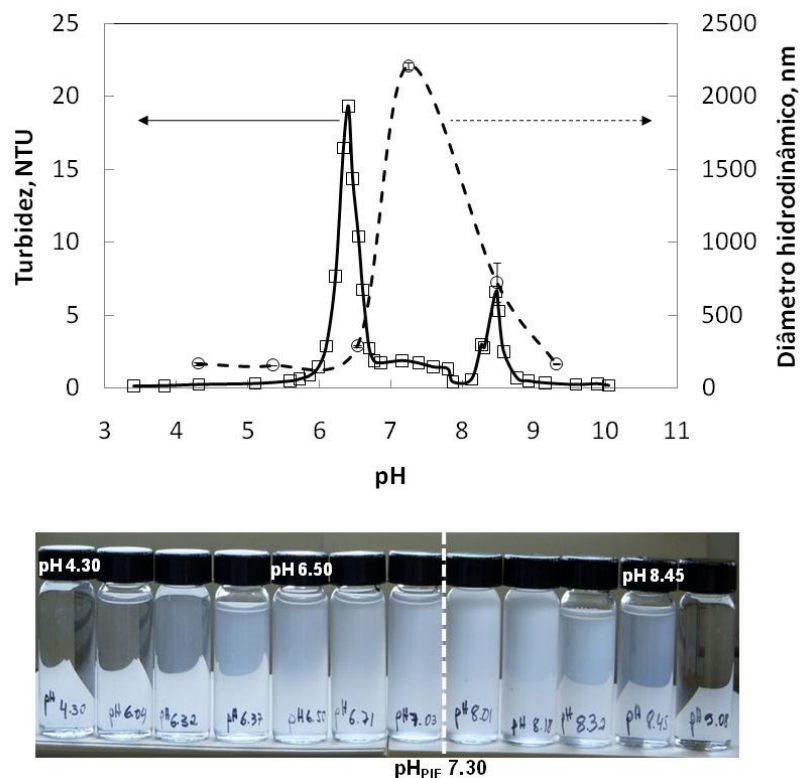


Figura 5.11 – Efeito do pH na turbidez e no diâmetro hidrodinâmico de partículas de polianfóteros em solução. A fotografia abaixo ilustra a diferença de turbidez para a faixa de pH estudada. Condições dos testes de adsorção: 168 mg/L (turbidez) e 336 mg/L (diâmetro hidrodinâmico), 10 mM [NaCl] e 25 °C.

Em valores de pH extremos, o polianfótero parece assumir o comportamento de um polieletrólito monocarregado. Neste caso, para valores de pH ácidos, a densidade de carga líquida resultante foi positiva e o oposto pode ser observado em valores de pH alcalinos (Figura 5.12).

O valor de pH para o ponto isoelétrico do polianfótero estudado maior do que 7 está de acordo com o encontrado por Mahltig et al. (2001). Estes autores observaram que quanto maior a proporção entre os monômeros negativos para positivos, mais ácido se torna o ponto isoelétrico (PI). Por outro lado, quanto menor esta proporção, mais alcalino se torna o ponto isoelétrico. Estes autores utilizaram três polianfóteros com pesos moleculares semelhantes, porém, com diferentes proporções entre os

grupos negativos e positivos, PMAA-*b*-PDMAEMA: 84:16,  $\text{pH}_{\text{PI}}$  3,8; 55:45,  $\text{pH}_{\text{PI}}$  5,9, e 29:71,  $\text{pH}_{\text{PI}}$  8,9.

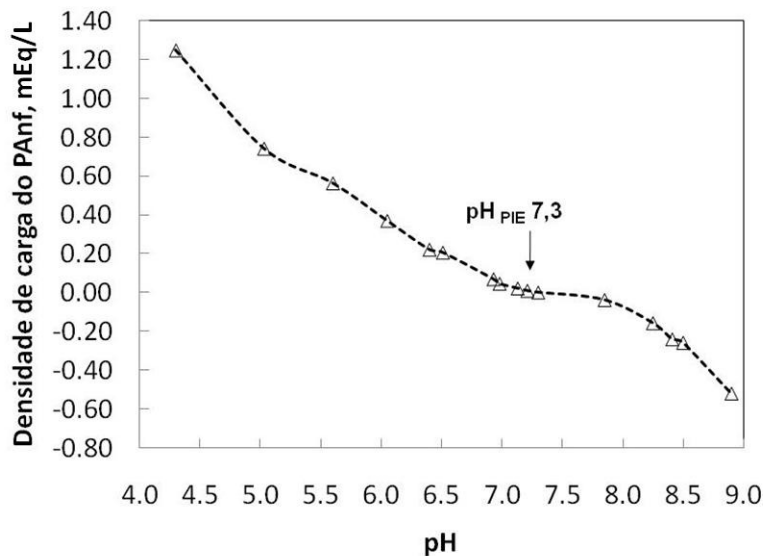


Figura 5.12 – Efeito do pH na densidade de carga líquida do polianfótero. Condições dos testes: 168 mg/L, 10 mM [NaCl] e 25 °C.

Os resultados de diâmetro hidrodinâmico, desvio padrão e índice de polidispersidade das cadeias do polianfótero em solução para os diferentes níveis de pH estudados e força iônica fixa de 10 mM NaCl, se encontram nas Tabelas B5 a B8 do Apêndice B.

Os resultados de diâmetro hidrodinâmico, desvio padrão e índice de polidispersidade das cadeias do polianfótero em solução para os diferentes níveis de força iônica estudados e pH fixo de 4,3, se encontram nas Tabelas B9 e B10 do Apêndice B. A condição de pH 4,3 e força iônica 10 mM NaCl pode ser encontrada na Tabela B5 do mesmo apêndice.

### 5.5.2.1.2 Adsorção em superfícies modelos

Os experimentos de adsorção do polianfótero em superfícies modelos para diferentes condições de pH foram realizados em substrato de sílica na balança microgravimétrica, e com *wafers* de silício e observação da camada adsorvida no microscópio de força atômica.

#### 5.5.2.1.2.1 Substratos de sílica

Os testes de adsorção do polianfótero em substrato de sílica foram realizados com a balança microgravimétrica com dissipação de energia em três níveis de pH e com a concentração de sal e temperatura fixas. Estes testes têm como objetivo relacionar o comportamento de adsorção deste polímero em nível molecular com resultados práticos de testes de resistência do papel.

De acordo com as mudanças na frequência de ressonância com o tempo (Figura 5.13A), quantidade de polímero adsorvida mais elevada foi observada para o pH 8,5 quando comparada com a quantidade adsorvida nas condições de pH 6,5 e 4,3, antes da lavagem com o meio de dispersão. Por outro lado, após a etapa de lavagem, a quantidade adsorvida foi mais elevada para o pH 6,5 quando comparada à quantidade adsorvida para o pH 8,5 (Figura 5.13A). Isto pode ser explicado pelas possíveis interações existentes entre a carga líquida positiva dos agregados de polímero em pH 6,5 (Figura 5.12) e a carga negativa da superfície de sílica. Conforme encontrado na literatura, a carga líquida da superfície de sílica é negativa na faixa de pH estudada: pH 4,0 até 9,5; carga -0,40 até -2,0 mC/m<sup>2</sup> (RADTCHENKO; PAPASTAVROU; BORKOVEC, 2005). É esperado que as forças de interações eletrostáticas existentes entre cargas opostas tenham sido suficientemente fortes para manter os agregados adsorvidos na superfície para a condição de pH 6,5. Entretanto, a carga líquida negativa dos agregados de polianfóteros em pH 8,5, acima do ponto isoelétrico (Figura 5.12), não foi favorável para mantê-los adsorvidos.

Considerando a dissipação de energia antes da lavagem, parâmetro que está relacionado com as propriedades viscoelásticas da camada adsorvida, valores mais elevados foram encontrados para a condição de pH próximo ao ponto isoelétrico, tanto quando o polianfótero se encontrava na condição assimétrica positiva, pH 6,5, quanto para a condição de pH assimétrica negativa, pH 8,5. Nestes valores de pH, as camadas adsorvidas foram mais dissipativas do que a camada adsorvida na condição de pH 4,3 antes da etapa de lavagem. Forças de interação baixas entre os agregados de polianfótero e a superfície reduziram significativamente os valores de dissipação de energia para o valor de pH 8,5 depois da lavagem (Figuras 5.13 B). Neste caso, camada mais dissipativa foi encontrada para a condição de pH 6,5 após a lavagem.

A Tabela 5.5 mostra o resumo dos resultados dos testes para efeito de pH. Os resultados dos testes para verificação do efeito de pH em superfície modelo com a balança microgravimétrica após a lavagem estão coerentes com os resultados dos testes do efeito do pH na resistência do papel, quando consideramos a variação de frequência relacionada com a quantidade de massa adsorvida e a dissipação de energia relacionada com a viscoelasticidade da camada. Dentre os três valores de pH avaliados com a balança microgravimétrica (pH 4,3; 6,5 e 8,5), o pH 6,5 apresentou índice de tração mais elevado em relação aos valores de pH extremos, 4,3 e 8,5. De certa forma, a comparação entre os resultados dos testes com a balança microgravimétrica na condição após a lavagem situa-se próximo da situação real para a etapa de formação de folhas. Nesta etapa, a consistência da suspensão de fibras durante a adsorção do polianfótero é de 0,5%. Porém, para a formação de folha, quantidade de água destilada com as mesmas condições de pH e força iônica foi adicionada ao formador de forma que a consistência de formação situou-se em 0,04%. Esta água pode ter removido parte do polianfótero que não estava fortemente aderida às superfícies das fibras. Entretanto, os resultados de variação na frequência e na dissipação de energia antes da lavagem foram proporcionais aos resultados de diâmetro hidrodinâmico de partícula, mostrando a relação entre a estrutura da camada adsorvida com as estruturas das macromoléculas na interface sólido-líquido durante o processo de adsorção (Tabela 5.5).

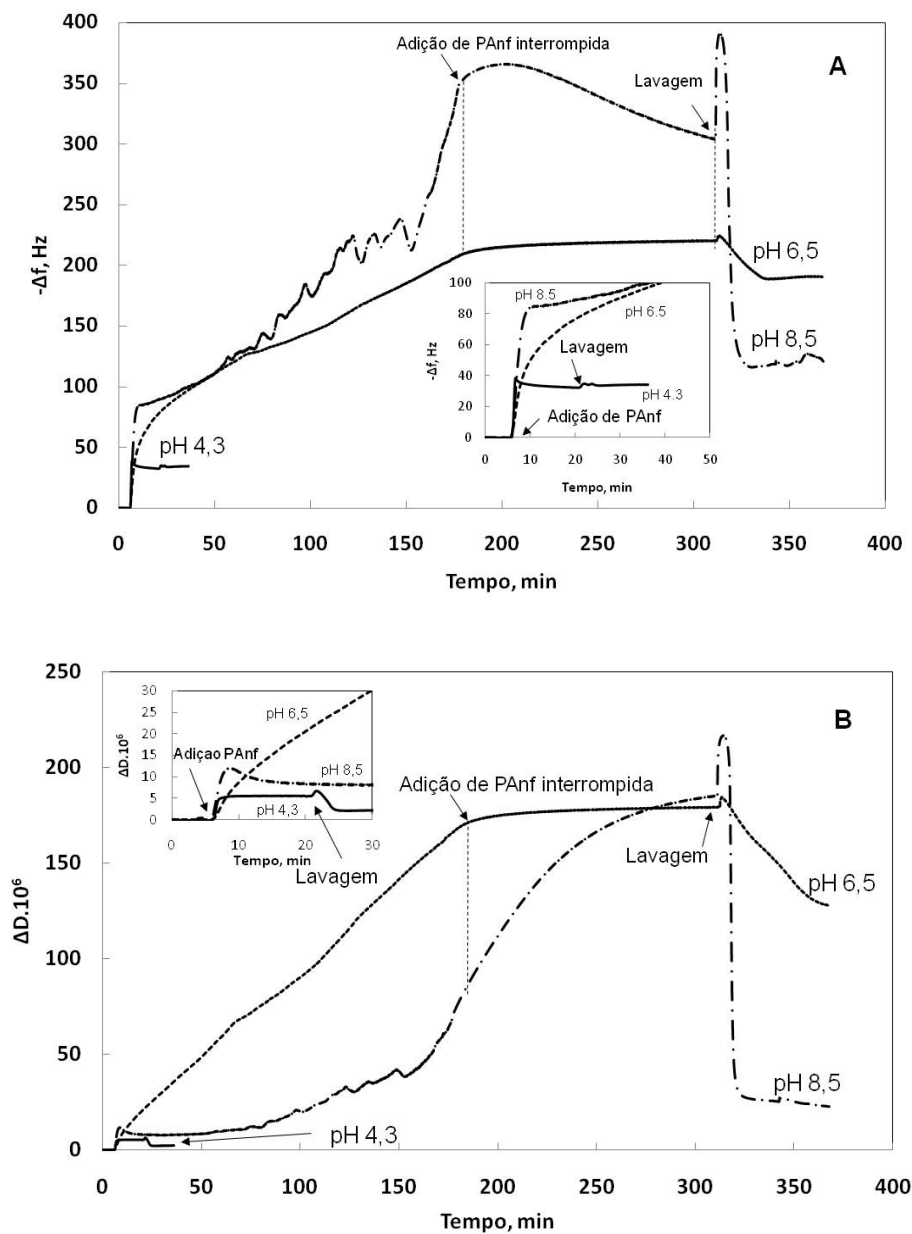


Figura 5.13 – (A) Efeito do pH nas mudanças de frequência de ressonância e nas (B) mudanças de dissipação de energia para diferentes níveis de pH e força iônica constante, medidos com a balanças microgravimétrica. Condições dos testes de adsorção: 10 mM [NaCl], 168 mg/L [PAnf], 130  $\mu$ l/min de vazão e 25 °C.

A dissipação de energia das camadas adsorvidas está diretamente relacionada com o seu grau de hidratação, ou seja, com a viscoelasticidade da camada. Portanto, é

esperado que certa quantidade de água esteja armazenada dentro dos agregados formados em valores de pH próximos ao ponto isoelétrico. A habilidade de dissipação de energia dessas camadas provavelmente é responsável pelo aumento da resistência ao cisalhamento por unidade de área ligada relacionada a força da ligação,  $b$ , e, ou, pelo aumento da área relativa ligada da folha de papel relacionada ao número de ligações,  $RBA$  da Equação 5.1 de Page (1969). Estes dois fatores levam ao aumento da resistência do papel. Por outro lado, é esperado encontrar quantidade mínima de água armazenada nas macromoléculas de forma individual ou na forma de pequenos agregados para o valor de pH 4,3 (Figuras 5.13 A e B).

Tabela 5.5 – Resultados aproximados antes e após a etapa de lavagem para variação de frequência, dissipação de energia, diâmetro hidrodinâmico das partículas em solução e índice de tração do papel

pH	Varição da frequência, Hz	Varição da dissipação de energia, $10^6$	Diâmetro hidrodinâmico, nm	Índice de tração, N.m/g
4,3	36* / 37**	5 / 2,2	171	12,2
6,5	225 / 185	175 / 125	289	13,4
7,3	-	-	2211	14,9
8,5	305 / 120	185 / 20	728	11,1
9,3	-	-	169	-

\*Antes e \*\*após a etapa de lavagem.

Testes de adsorção do polímero em QCM na condição de pH 7,3, ponto isoelétrico, não foram realizados. Entretanto, resultados de nossos testes a serem publicados, realizados com o mesmo polianfótero, mostraram mudanças de frequência de  $-420$  Hz e de dissipação de energia de  $225 \cdot 10^6$ , após a etapa de lavagem para a condição de pH 7 (SONG et al., 2010, ver no Apêndice C).

A Figura B1 do Apêndice B mostra os resultados de variação de frequência e de variação de dissipação de energia para os testes realizados nos níveis de pH 6,5 e



8,5 com a adsorção do polianfótero em substrato de sílica. As repetições para o nível de pH 4,3 podem ser vistas na Figura B9 do mesmo apêndice.

#### 5.5.2.1.2.2 *Wafer de silício*

A realização das imagens em microscópio de força atômica dos experimentos de adsorção do polianfótero sobre superfície de óxido de silício, nas mesmas condições de pH utilizadas nos testes com a balança microgravimétrica, tem como objetivo principal verificar, comparativamente, as topografias das camadas adsorvidas e as características do polianfótero na interface sólido-líquido. As imagens foram coletadas ao ar à temperatura ambiente em camadas de polianfóteros adsorvidas e secas sobre vácuo à temperatura de 43 °C (Figura 5.14).

A partir destas imagens, pode-se observar que a superfície modelo foi completamente preenchida com polianfótero para as três condições de pH estudadas (Figura 5.14). As rugosidades das camadas adsorvidas sobre as superfícies de óxido de silício à 10 mM [NaCl], calculadas no *scan* (5 x 5) nm<sup>2</sup>, estão de acordo com os valores médios de tamanho de partícula medidos em solução com a técnica de espalhamento dinâmico de luz (Tabela 5.6), sendo a rugosidade mais elevada alcançada para o sistema que apresentou diâmetro hidrodinâmico médio maior. Estes resultados estão de acordo com os resultados encontrados por Mahltig et al. (2000). Diferentes formas de agregados podem ser observadas quando as três imagens são comparadas (Figura 5.14, 3D). Superfície mais plana pode ser verificada na condição de pH 4,3, enquanto que superfícies mais irregulares podem ser observadas nas imagens para as condições de pH 6,5 e 8,5.

Considerando os três níveis de pH estudados e os estudos teóricos e práticos de literatura, algumas considerações sobre o processo de adsorção do polianfótero podem ser colocadas. O polianfótero de elevado peso molecular e elevada densidade de carga estudado neste trabalho, forma agregados visíveis entre os valores de pH 6,0 e 8,7, os quais de acordo com a literatura, são resultados separação de fases do polianfótero em pH próximo ao ponto isoelétrico (Cheong e

Panagiotopoulos, 2005, apud DOBRYNIN, 2008)<sup>39</sup>. Este comportamento reflete no resultado de tamanho de partícula conforme pode ser visto na Figura 5.11. A partir de condições ácidas, pH 4,3, até as condições próximas ao ponto isoelétrico, pH 7,3, a adsorção destas estruturas aumenta com o aumento da densidade de carga da sílica devido ao aumento dos grupos silanol ( $\text{SiOH}$ ) dissociados na superfície do substrato (DUVAL et al., 2002) e devido à redução da solubilidade dos agregados em que ocorre a precipitação (Cheong e Panagiotopoulos, 2005, apud DOBRYNIN, 2008).

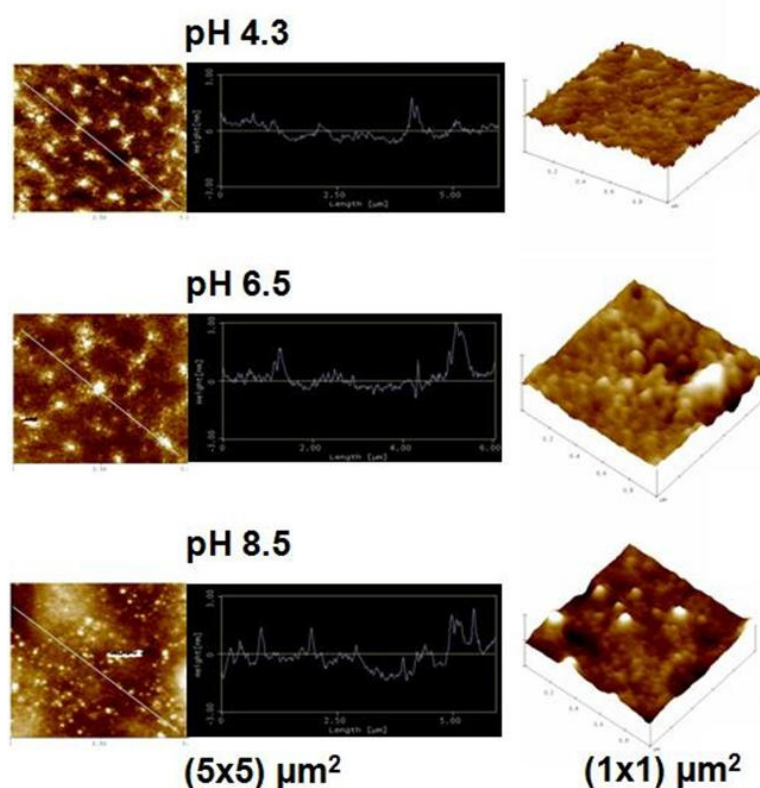


Figura 5.14 – Imagens em microscopia de força atômica de camada de polianfótero, para três condições de pH, 2D à esquerda e 3D à direita. Detalhe cental: perfil de cada superfície, próximo a diagonal, com range variando de -3,00 nm a 3,00 nm. Condições dos testes de adsorção: 10 mM  $[\text{NaCl}]$ , 168 mg/L  $[\text{PANf}]$ , 30 min de adsorção e 25 °C.

<sup>39</sup> CHEONG, D.W.; PANAGIOTOPOULOS, A.Z. Phase behaviour of polyampholyte chains from grand canonical Monte Carlo simulations. *Mol Phys*, v. 103, p. 031–3044, 2005 apud DOBRYNIN, A. V. Theory and simulations of charged polymers: From solution properties to polymeric nanomaterials. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, v. 13, p. 376–388, 2008.

Tabela 5.6 – Relação entre a rugosidade de superfície determinada através de AFM e o diâmetro hidrodinâmico, determinado através de DLS

pH	Rugosidade, nm	Diâmetro hidrodinâmico, nm
4,3	0,32	171
6,5	0,42	289
8,5	0,60	728

No caso de cargas opostas dos agregados de polímero e da superfície de adsorção, são esperadas que interações eletrostáticas sejam as principais responsáveis. Quanto mais próximo ao ponto isoelétrico, onde a superfície é negativa e os agregados se aproximam à densidade de carga nula, outros tipos de interações podem ser dominantes, como a polarização da cadeia devido ao campo elétrico gerado pela superfície (DOBRYNIN; RUBINSTEIN; JOANNY, 1997; SONG, 2008) e a precipitação das estruturas devido à baixa solubilidade (Cheong e Panagiotopoulos, 2005, apud DOBRYNIN, 2008). Interações entre a superfície negativa e agregados de polímeros com carga líquida negativa também podem ocorrer conforme reportado na literatura (DOBRYNIN; RUBINSTEIN; JOANNY 1997; SEZAKI et al., 2006b).

Pode-se levantar a hipótese de que a adsorção destes agregados de moléculas em superfícies carregadas pode ocorrer para valores de pH entre 6,0 e 8,7. Dessa forma, se os agregados pudessem ser polarizados através da indução de superfícies carregadas, a formação de mais de uma camada de agregado poderia ocorrer, como sugerido por Dobrynin; Obukhov e Rubinstein (1999). Entretanto, a separação de fases e precipitação dos agregados parece ser mais apropriada para este trabalho de acordo com os resultados alcançados.

### 5.5.2.2 Efeito da força iônica

O estudo do efeito da força iônica no comportamento de adsorção do polianfótero em superfícies modelos e nas características das camadas de polímeros adsorvidas foi realizado em 5 níveis de concentração de sal, em pH e temperaturas fixas de  $4,3 \pm 0,05$  e  $25^\circ\text{C}$ , respectivamente. Todo estudo de adsorção foi realizado com auxílio de técnicas nanométricas como balança microgravimétrica com dissipação de energia, espalhamento dinâmico de luz, dentre outras. As superfícies modelos utilizadas foram as de substratos de sílica e de filmes de celulose.

#### 5.5.2.2.1 Polianfótero em solução

Neste estudo, o efeito da força iônica no comportamento do polianfótero em solução foi avaliado considerando três parâmetros: (a) turbidez da solução, para cada concentração, ao longo da curva de pH (Figura 5.15); (b) diâmetro hidrodinâmico das partículas e (c) densidade de carga líquida do polímero em solução (Figura 5.16 A e B, respectivamente).

A Figura 5.15 apresenta, em escala semilogarítmica, os resultados de medição de turbidez para 35 pontos de pH para cada uma das concentrações de sal. Note-se nesta figura em destaque para pH 4,3, os resultados de turbidez em função da concentração de sal, em escala semilogarítmica, o qual foi considerado para as discussões do efeito da força iônica na adsorção do polianfótero.

O efeito da força iônica na turbidez da solução de polianfótero para o pH 4,3, embora tenha apresentado a tendência de aumento com a concentração de sal, os valores foram muito próximos conforme esperado (Figura em destaque da Figura 5.15). A diferença entre o maior e o menor valores foi de 0,25 NTU.

Conforme já discutido no tópico do efeito de pH, as macromoléculas do polianfótero estudado neste trabalho têm a tendência de se aglomerar devido à redução de sua solubilidade, em condições de valores de pH intermediários apresentando dois picos de máximo na turbidez (Figura 5.11) conforme já encontrado literatura (HUBBE et

al., 2007a). Entretanto, esta aglomeração pode ser reduzida com o aumento da concentração de eletrólitos de baixo peso molecular (PATRICKIOS et al., 1999). Na faixa de pH 6,0 a 8,5, para valores de força iônica (100 e 1000 mM), a turbidez é reduzida devido à blindagem de cargas (Figura 5.15). Para valores acima de 8,5, não foi observada correlação da turbidez com a concentração de sal. Por outro lado, para valores de pH abaixo de 6, foi observado a tendência oposta àquela apresentada na faixa de pH entre 6 e 8,5. Para valores de pH extremos, era esperado que a solução de polianfótero apresentasse comportamento semelhante ao comportamento apresentado pelo polieletrólito monocarregado, aumento da turbidez com o aumento da concentração de sal devido ao encolhimento das cadeias.

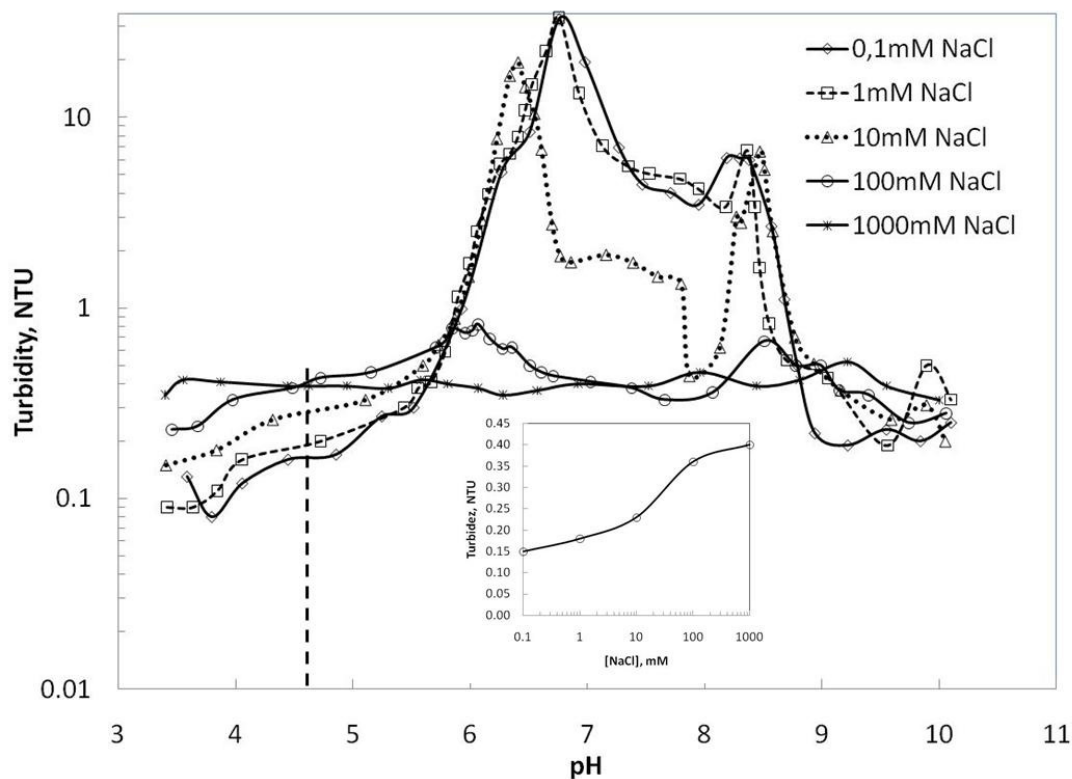


Figura 5.15 – Efeito da força iônica na turbidez da solução de polianfótero ao longo da curva de pH. Figura em destaque: turbidez em função da concentração de sal. Condições do teste: [PANf] = 168 mg/L, pH 4,3 e temperatura ambiente de 25 °C.

A evolução do tamanho aparente das partículas do polianfótero e da densidade de carga líquida com a concentração de sal podem ser vistas na Figura 5.16 A e B, respectivamente. De acordo com Figura 5.16A pode-se observar que os tamanhos de partículas para cada concentração de sal foram próximos quando comparado com o efeito do pH, embora tendência de aumento deste tamanho com a concentração de sal possa ser observado.

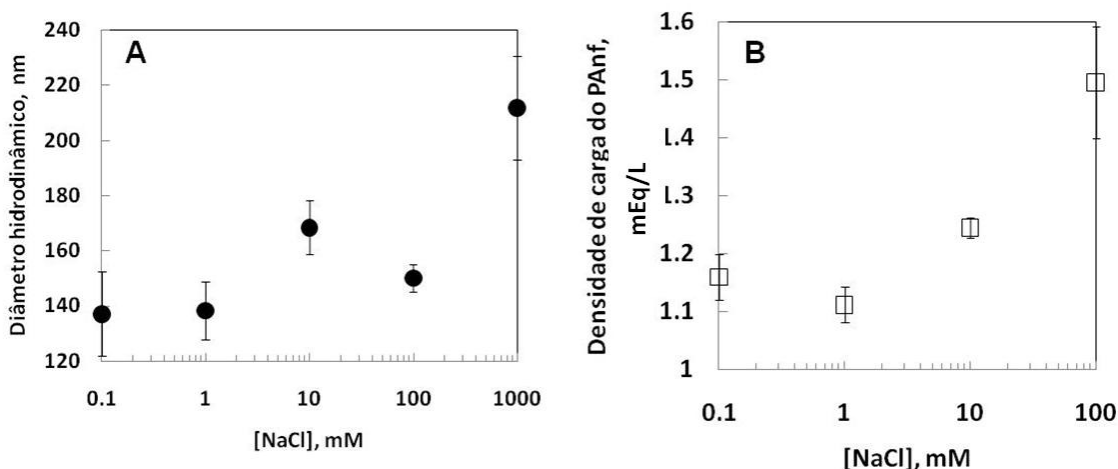


Figura 5.16 – (A) Efeito da força iônica no tamanho aparente de partícula e na (B) densidade de carga líquida do polianfótero em solução. Condições de testes: (A) [PANf] = 336 mg/L, pH 4,3 e 25 °C e (B) [PANf] = 168 mg/L, pH 4,3 e 25 °C.

Como discutido na literatura (NISATO; MUNCH; CANDAU, 1999; ZHAO et al., 2007; IBRAEVA et al., 2004), existe a tendência de esse tipo de polímero inchar no pH do ponto isoelétrico com o aumento da concentração de sal devido ao efeito antipolieletrólito. No presente estudo, o comportamento antipolieletrólito pode ser observado mesmo que os testes tenham sido realizados em pH 4,3, distante do pH no ponto isoelétrico (pH 7,3). No presente caso, é esperado que a densidade de carga líquida do polianfótero seja predominantemente positiva (Figura 5.16B) ao longo da faixa de concentração de sal e que seu comportamento possa ser mais próximo ao de polieletrólito monocarregado, conforme descrito na literatura para polianfótero com alto valor de assimetria (NISATO; MUNCH; CANDAU, 1999; IBRAEVA et al., 2004). Entretanto, os resultados mostraram aumento do número de

grupos positivos. Fato que está de acordo com os resultados de diâmetro de partícula, os quais mostraram pequeno inchamento das macromoléculas na forma individual ou em pequenos agregados (comportamento antipolieletrólito) ao longo da concentração de sal estudada, 0,1 a 100 mM. (Figura 5.16A).

Os resultados mostrados na Figura 5.16B estão de acordo com os resultados encontrados com Chen; Heitmann; Hubbe, (2003), lembrando que estes autores estudaram o efeito da concentração de sal no potencial de correntes de complexos formados por polieletrólitos monocarregados de cargas opostas (PVSK e Poli-DADMAC). Segundo estes autores, o aumento na densidade de carga com o aumento da concentração de sal pode ser atribuído às mudanças da natureza não estequiométrica das cargas estabilizadas das macromoléculas na mistura, como por exemplo a blindagem de cargas. Com o aumento da força iônica, foi possível observar aumento proporcional dos grupos iônicos da região externa de cada estrutura.

#### **5.5.2.2.2 Dinâmica de adsorção do polianfótero em superfícies de sílica e de filme de celulose**

O efeito da força iônica na dinâmica de adsorção do polianfótero em superfícies de substrato de sílica e de filme de celulose foi monitorado em tempo real com o auxílio da balança microgravimétrica. As mudanças de frequências foram observadas após a injeção da solução de polímero até alcançar o equilíbrio do processo de adsorção. É esperado, conforme literatura, que a velocidade de adsorção do polímero seja afetada tanto pela sua densidade de carga quanto pela densidade de carga da superfície do substrato e pelas condições do meio de dispersão (FLEER et al., 1993; ROJAS et al., 1998; ROJAS, 2002a; ROJAS et al., 2002b).

No caso deste trabalho, os testes foram realizados nas mesmas condições com duas superfícies diferentes; (1) substrato de sílica e (2) filme de celulose, de forma a se poder comparar os comportamentos de adsorção sobre as duas superfícies na presença de diferentes concentrações de sal (0,1; 1; 10; 100 e 1000 mM NaCl).

O pH usado neste trabalho,  $\text{pH } 4,3 \pm 0,05$ , consistiu no valor de pH abaixo da faixa de separação de fases do polianfótero. Neste ponto, o polianfótero em solução é pouco sensível às variações de pH. Por exemplo, as variações de turbidez e de tamanho de partícula não foram tão significativas quanto aos resultados para estes parâmetros em valores de pH intermediários, pH 6 a 9.

Com os resultados, puderam ser verificados os efeitos de substrato e da força iônica do meio na quantidade de polianfótero adsorvida. As análises dos resultados foram realizadas em dois pontos em cada concentração de sal: no ponto de equilíbrio e a 63% da variação total da frequência antes do equilíbrio.

De acordo com a literatura, nas condições em que os testes foram realizados, tanto o substrato de sílica (MAHLTIG et al., 1999; DUVAL et al., 2002) quanto a superfície de celulose (RADTCHENKO; PAPANASTAVROU; BORKOVEC, 2005) apresentaram densidade de carga líquida negativa no pH estudado. Por outro lado, o polianfótero apresentou densidade de carga líquida positiva conforme pode ser visto na Figura 5.16B, pH 4,3, 1,12 mEq/L. Segundo Radtchenko; Papanastavrou e Borkovec (2005), a superfície de sílica apresenta densidade de carga de  $-0,40 \text{ mC/m}^2$  em pH 4 e a superfície de celulose apresenta  $-0,21 \text{ mC/m}^2$ , para o mesmo pH. Portanto, era esperada que a adsorção ocorresse nessas condições, especialmente via interação eletrostática.

A Figura 5.17 mostra os resultados experimentais para as mudanças da frequência com a adsorção do polianfótero com o tempo sobre (A) substrato de sílica e sobre (B) filme de celulose. Nestas figuras destacam-se os pontos de injeção da solução de polianfótero, a partir dos quais pode-se observar o início das variações na frequência de ressonância em razão da adsorção do polímero nas superfícies.

A Tabela 5.7 mostra os resultados dos testes de adsorção do polianfótero no ponto de equilíbrio e a 63% do total adsorvido nas superfícies de sílica e de celulose para os níveis de concentração de sal estudados.

Em geral, as mudanças na frequência devido à adsorção do polianfótero no substrato de sílica, no ponto de equilíbrio, foram mais elevadas do que as mudanças observadas para adsorção em filme de celulose para todos os níveis de força iônica (Figuras 5.17 A e B e Tabela 5.7). Isto era esperado desde que, para esta condição



de pH, a carga da superfície de sílica apresenta quase o dobro da eletronegatividade da superfície de celulose (RADTCHENKO; PAPASTAVROU; BORKOVEC, 2005). Pode-se então observar que, neste caso, a densidade de carga da superfície foi um aspecto importante.

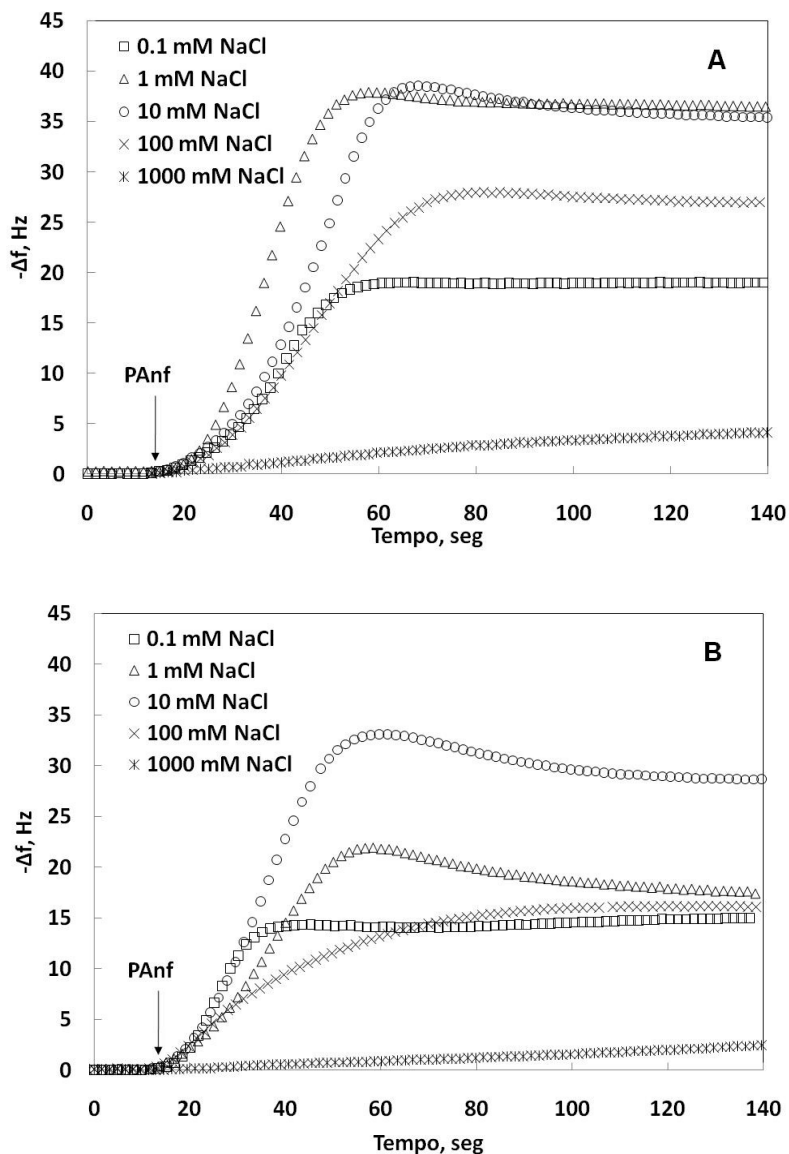


Figura 5.17 – Mudanças de frequência em função do tempo para verificar a dinâmica de adsorção do polianfótero em (A) substrato de sílica e em (B) filme de celulose para diferentes concentrações de sal. Condições de testes: [PAnf] = 168 mg/L; pH 4,3 e 25 °C.

Tabela 5.7 – Resultados alcançados com os testes de adsorção em superfícies de sílica e de filme de celulose para diferentes valores de força iônica

[NaCl], mM	Sílica		Celulose	
	$-\Delta f_{Eq}^*/-\Delta f_{63\%}^{**}$ , Hz/Hz	$T_{eq.}^*/T_{63\%}^{**}$ , seg/seg	$-\Delta f_{Eq}^*/-\Delta f_{63\%}^{**}$ , Hz/Hz	$T_{eq.}^*/T_{63\%}^{**}$ , seg/seg
0,1	19,0 / 12,0	558 / 41,6	15,0 / 9,5	744 / 27,9
1	36,5 / 23,0	660 / 38,7	17,6 / 11,1	1032 / 35,5
10	35,4 / 22,3	1506 / 47,8	28,7 / 18,1	1116 / 36,0
100	32,0 / 17,0	4080 / 50,0	16,1 / 10,1	1584 / 43,0
1000	8,6*** / 5,4	Fixo: 2980*** / 242	8,0*** / 5	Fixo: 2980*** / 394

\*Resultados levantados quando o processo de adsorção atinge o ponto de equilíbrio;

\*\*Resultados levantados quando o processo se encontra a 63% da quantidade máxima adsorvida, medida pela variação total da frequência;

\*\*\*Resultados levantados quando o processo se encontrava a 2980 seg da injeção do polímero.

Para as superfícies avaliadas, foi observado que o tempo necessário para se atingir o equilíbrio aumenta com o aumento da concentração de sal. O aumento da quantidade de eletrólitos de baixo peso molecular no meio de dispersão pode ter dificultado a interação entre as cadeias de polianfótero e as superfícies. Fenômeno este conhecido como a blindagem de cargas (FLEER et al., 1993). Considerando o tempo para atingir 63% do total adsorvido, mesma tendência pode ser observada no caso do filme de celulose. Entretanto, para a superfície de sílica, a tendência de aumento ocorreu, exceto para a concentração de 1 mM (Tabela 5.7).

Considerando o efeito da concentração do sal no processo de adsorção do polianfótero para cada superfície de adsorção, pode-se observar que a quantidade adsorvida de polímero aumenta até a condição de concentração de sal de 10 mM, mostrada com mais clareza para a superfície de filme de celulose. Esta observação pode ser vista tanto para a variação de frequência no equilíbrio quanto para a 63% do total adsorvido. Após esta concentração, a quantidade adsorvida, medida através da variação na frequência diminui com a concentração de sal (Tabela 5.7). Este

comportamento também pode ser visto na Figura 5.18A, para os resultados médios de variação de frequência após terem atingido o equilíbrio, antes e após a lavagem das superfícies de sílica e de celulose. Enarsson e Wågberg (2009), também encontraram máxima adsorção em 10 mM quando estudaram a adsorção de poliacrilamida catiônica em filme de celulose com QCM-D, para vários níveis de concentração de sal, 0,1; 1; 10, 100 e 300 mM. Mesma tendência foi encontrada por Solberg e Wågberg (2003) quando 10 mM como a condição de concentração de sal de máxima adsorção de poliacrilamida catiônica sobre superfície de fibra em pH 5,6. Estes autores estudaram três níveis de concentração: 1, 10 e 100 mM. Os autores explicaram a adsorção mais baixa para a concentração de sal mais elevada em termos de blindagem de cargas.

A redução da quantidade de polianfótero adsorvida para concentrações elevadas de sal também pode ser devido a redução da carga da superfície com o aumento desta concentração segundo o que explicam os autores Radtchenko; Papastavrou e Borkovec (2005). Estes autores estudaram o efeito da concentração de sal sobre a densidade de carga de superfícies de sílica e de celulose e encontraram que a densidade de carga da superfície de celulose em pH 9,5 diminui com o aumento da concentração de sal na solução. Este comportamento foi explicado pelos autores como sendo devido à compressão da dupla camada elétrica. Mesmo comportamento foi encontrado para a superfície de sílica, -70 e -11 mV em pH 9,5 para 0,1 e 10 mM de sal, respectivamente.

O efeito da concentração de sal nas variações da frequência e da dissipação de energia no equilíbrio para as superfícies de sílica e de filme de celulose, antes e após a lavagem, pode ser observado nas Figuras 5.18 A e B, respectivamente.

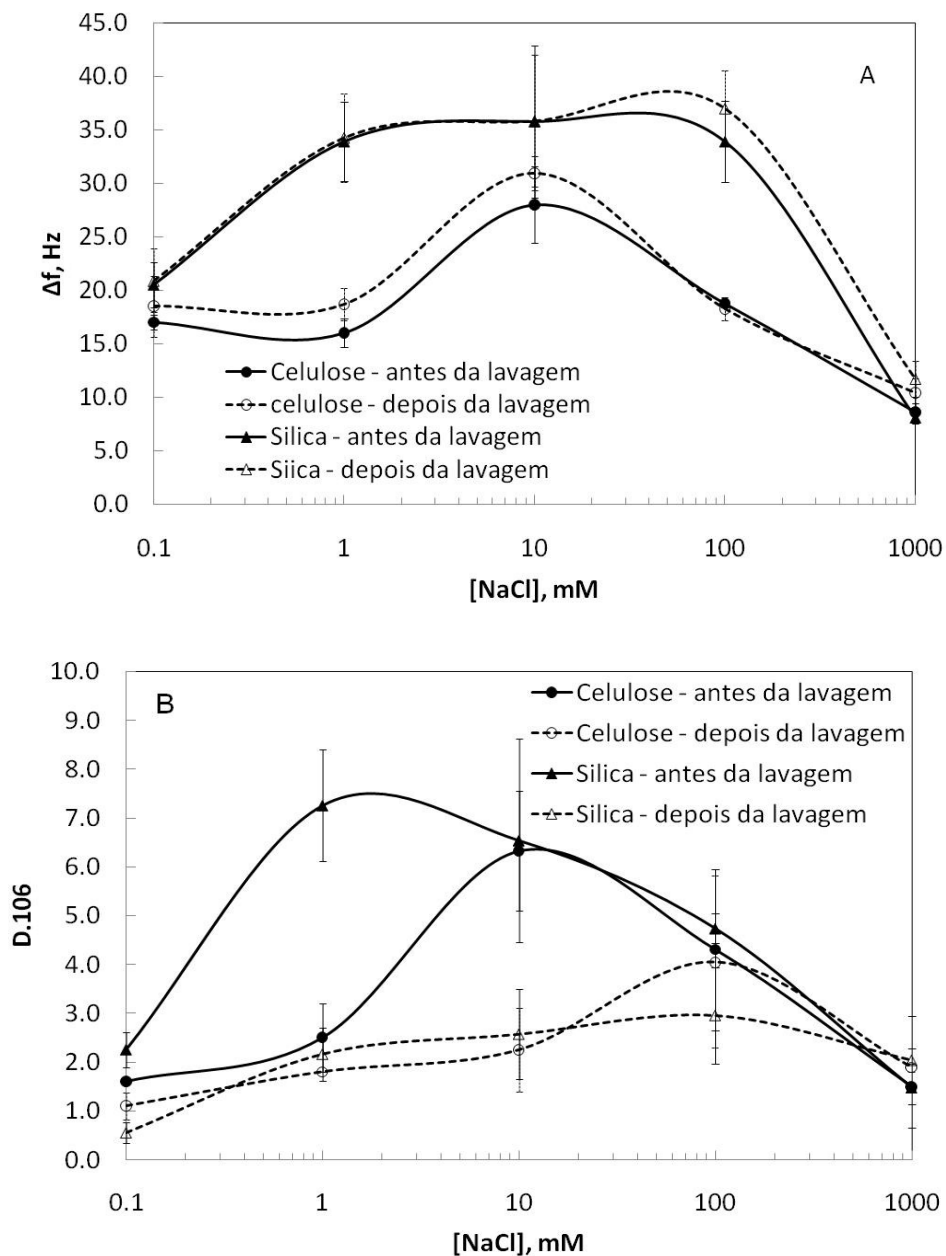


Figura 5.18 – (A) Frequências de ressonância e (B) dissipações de energia de equilíbrio para a adsorção do polianfótero sobre celulose e sílica em diferentes concentrações de sal. Resultados apresentados para antes e depois da lavagem no respectivo nível de força iônica da solução. Condições dos testes: [PANf] = 168 mg/L, pH 4,3 e temperatura 25 °C.

Mudanças na frequência de ressonância para ambos os substratos, sílica e filme de celulose, no equilíbrio de adsorção para concentrações de sal extremas (0,1 e 1000

mM NaCl) foram menores quando comparadas com níveis intermediários de força iônica (10 e 100 mM NaCl).

Para explicação do efeito da concentração de sal na adsorção do polianfótero sobre superfícies carregadas serão utilizadas as explicações descritas em FLEER et al. (1993) para polieletrólitos de elevada densidade de carga. Para baixas concentrações de sal, a adsorção ocorre devido a interações eletrostáticas entre as cadeias de polianfótero com densidade de carga positiva e a superfície modelo negativa. Valores baixos de adsorção do polímero em baixas concentrações de sal também pode ser explicados pelos tamanhos reduzidos das partículas (Figura 5.16A) e pela densidade de carga mais baixa nesta faixa de concentração (Figura 5.16B). À medida que a concentração de sal aumenta, estes autores sugerem que interações não eletrostáticas possam também ocorrer para a adsorção do polímero. Neste caso, com o aumento da concentração de eletrólitos, a repulsão entre as cadeias do polímero em solução e a superfície carregada diminui e, portanto, a adsorção do polímero aumenta. Valores mais elevados de tamanho de partícula e densidade de carga, também podem ter contribuído. Por outro lado, para concentração de sal elevada (1000 mM), a adsorção do polianfótero é reduzida devido ao efeito da blindagem de cargas (FLEER et al., 1993) e redução da carga de superfície (RADTCHENKO; PAPASTAVROU; BORKOVEC, 2005), apesar da contribuição de interações eletrostáticas e não eletrostáticas, descrita anteriormente, e do tamanho de partícula (Figura 5.16A).

Para variação da dissipação de energia, Figura 5.18B, valores mais baixos foram encontrados em concentração de 0,1 e 1000 mM de NaCl.

Não foram encontradas diferenças significativas nas mudanças de frequência relacionadas à quantidade de massa adsorvida do polianfótero antes e após a etapa de lavagem (Figura 5.18A). Por outro lado, as propriedades viscoelásticas das camadas adsorvidas foram reduzidas drasticamente (Figura 5.18B). Fenômeno semelhante foi observado por Song et al. (2010), especialmente para as amostras de polianfóteros de densidades de carga mais elevadas, igual ao polímero estudado neste trabalho. Estes autores explicaram que a acentuada queda na dissipação de energia pode ser devido remoção de moléculas não suficientemente aderidas na camada adsorvida. Outra possibilidade sugerida aqui neste trabalho seria a

possibilidade de reconformação das cadeias de polianfóteros com adensamento da camada após a lavagem que poderiam estar mantendo as cadeias da camada na forma estendidas através de interação eletrostática, além da remoção de cadeias não suficientemente aderidas.

As Figuras B2 até B11 do Apêndice B mostram as variações da frequência e da dissipação de energia para as superfícies modelos estudadas, filme de celulose e substrato de sílica, em função da força iônica para a condição de pH 4,3.

As Tabelas B11 até B14 do Apêndice B mostram os resultados das repetições do efeito da força iônica nas variações de frequência e de dissipação de energia antes e após a lavagem com meio de dispersão sem polímero, na condição de equilíbrio.

#### **5.5.2.2.3 Avaliação do processo de adsorção de polianfótero em superfícies carregadas através do gráfico *D-f***

A balança microgravimétrica com dissipação de energia (QCM-D) permite estudar a dinâmica de processos de adsorção de polímeros através da mudança na frequência de ressonância do eletrôdo de cristal de quartzo em tempo real. A dissipação de energia, relacionada com o amortecimento da oscilação do sensor, pode ser usada para estudar as propriedades viscoelásticas da camada adsorvida, isso é, sua rigidez ou sua maciez. Tipicamente, uma camada macia é capaz de amortecer mais efetivamente a oscilação do cristal.

Os gráficos considerando a variação na dissipação de energia e a variação na frequência em função do tempo este implícito, os quais são denominados de *D-F plots*, têm sido utilizados para avaliar a mudança na estrutura da camada de polímero em superfícies carregadas durante o processo de adsorção (HÖÖK et al., 1998a; KONTTURI et al., 2008; SONG et al., 2010). Nesses gráficos também é possível ser estudado a viscoelasticidade da camada adsorvida.

A avaliação da viscoelasticidade das camadas de polianfótero, considerando que tem água acoplada nas estruturas, é importante para a aplicação deste polímero como agente de resistência a seco do papel. A água acoplada a estrutura de

polianfótero adsorvido desempenha função positiva durante o processo de secagem da folha, pois confere maior número de ligações de hidrogênio na estrutura interna do papel e, conseqüentemente, maior resistência mecânica. Como os polianfóteros responde de maneiras diferentes quando expostos a diferentes condições do meio de dispersão (DOBRYNIN; RUBINSTEIN; JOANNY, 1997; MAHLTIG et al., 1999; CIFERRI; KUDAIBERGENOV, 2007; KUDAIBERGENOV; CIFERRI, 2007; DOBRYNIN, 2008), é esperado a construção de camadas com características diferentes para as concentrações de sal estudadas.

O efeito da força iônica no processo de adsorção do polímero e nas propriedades viscoelásticas das camadas adsorvidas, ambos até o equilíbrio, podem ser vistos na Figura 5.19A para substrato de sílica e na Figura 5.19B para filme de celulose.

Para ambas as superfícies, substrato de sílica e filme de celulose, o processo de adsorção ocorre em duas etapas distintas, especialmente para as condições de força iônica de 0,1; 1; 10 e 100 mM. Para explicar melhor estas etapas, toma-se como exemplo a curva de adsorção na superfície de filme de celulose em força iônica 10 mM NaCl. Na primeira etapa, representada pela reta  $r_1$ , o processo de adsorção ocorre de forma rápida, até a posição da curva onde os pontos se encontram mais espessados ( $-\Delta f=22$  Hz), correspondentes a maiores variações de frequência. A partir deste ponto, onde ocorre o início da segunda etapa, representada pela reta  $r_2$ , a velocidade do processo de adsorção é reduzida até o ponto da curva onde a variação da frequência é bastante reduzida ( $-\Delta f=33$  Hz). Na primeira etapa, a quantidade adsorvida é mais rígida, com menores valores para a razão  $-\Delta D/\Delta f$ . Por exemplo, para o ponto indicado pela letra (a), esta razão vale  $0,05 \text{ Hz}^{-1} \cdot 10^6$  ( $0,5/10$ ). Na segunda etapa, a quantidade adsorvida é mais viscoelástica com valores de  $-\Delta D/\Delta f$  maiores. Por exemplo, para o ponto indicado pela letra (c), esta razão é de  $0,09 \text{ Hz}^{-1} \cdot 10^6$  ( $2,8/30$ ). Por outro lado, na concentração mais elevada de sal, 1000 mM, o processo de adsorção parece ocorrer em uma única etapa e de forma bastante lenta. Entretanto, camadas mais viscoelásticas puderam ser observadas nesta condição para ambas as superfícies de adsorção, observado pelo elevado valor de  $-\Delta D/\Delta f$  em relação aos anteriores e representado na Figura 5.19B pela letra (b):  $0,17 \text{ Hz}^{-1} \cdot 10^6$  ( $1,3/7,5$ ). Resultados semelhantes quanto ao processo de adsorção em duas etapas, foram encontrados por Höök et al. (1998a). Estes

autores estudaram a cinética de adsorção de duas estruturas de proteínas em superfície de ouro através da mesma técnica, balança microgravimétrica. Foram identificadas duas etapas para o processo de adsorção das proteínas, sendo a primeira quantidade adsorvida, gerada na primeira etapa, mais rígida do que a segunda quantidade adsorvida a qual foi gerada na segunda etapa. Estes autores não mostraram o que ocorre após a segunda etapa de adsorção.

Para este estudo, outro fato interessante pode ser observado nos gráficos  $D-f$  é a mudança da conformação da camada adsorvida após a segunda etapa de adsorção onde continua a ocorrer variações na dissipação de energia para baixas variações de frequência (substrato de sílica), ou com variações positivas da frequência como se tivesse ocorrendo desorção de material. Isto foi mais evidente para a superfície de celulose para adsorção em baixos valores de concentração de sal. Resultados de remoção do material com a lavagem foram observados por Song et al. (2010).

Conforme pode-se observar na Figura 5.19, condições mais elevadas de concentração de sal são mais favoráveis a construção de camadas mais viscoelásticas. Entretanto, em condições reais, elevadas concentrações de sal não são comuns em fábrica de papel. Vale ressaltar que, na prática, não foi observada diferença entre os resultados para o índice de tração com a variação da força iônica do meio nos três níveis estudados (5; 10 e 100 mM).



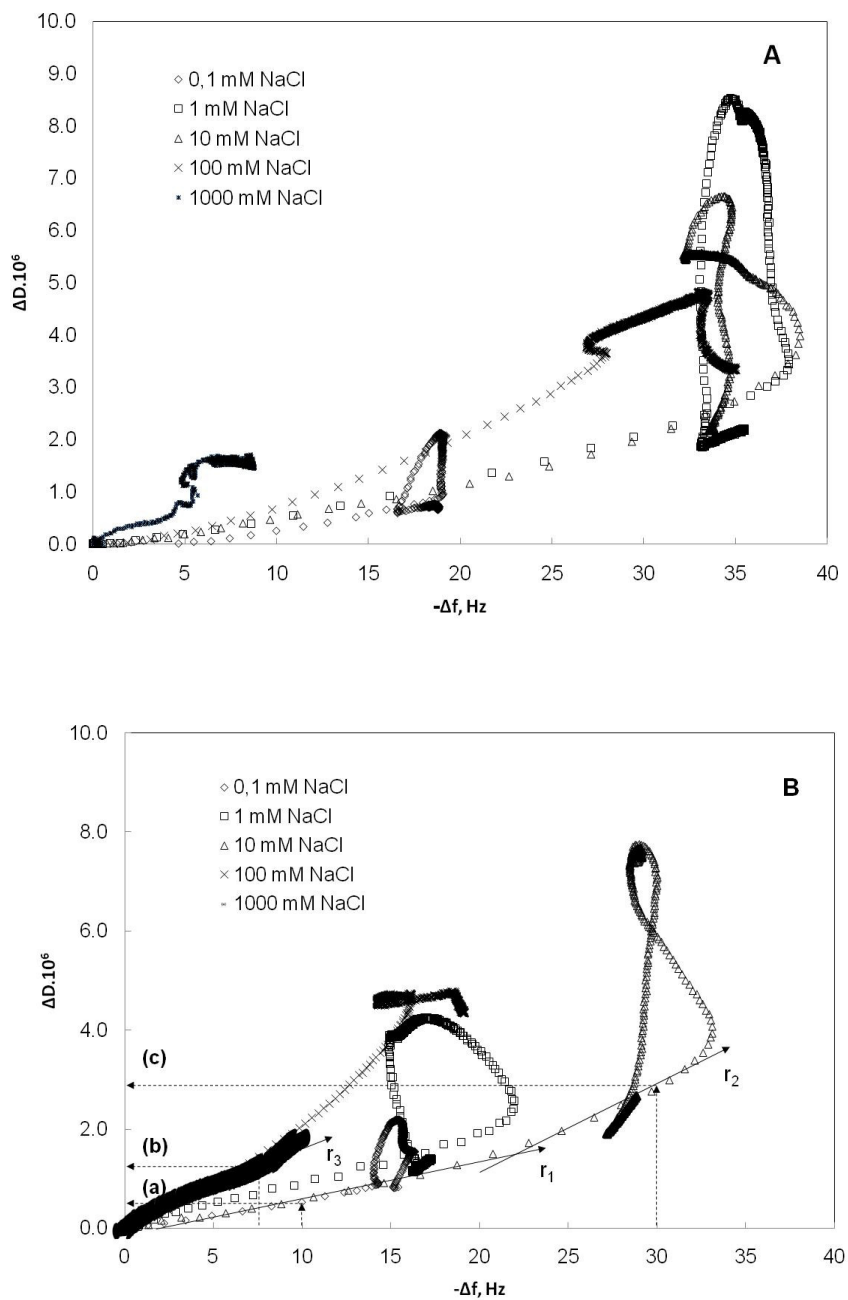


Figura 5.19 -  $D$ - $f$  plots de camadas de polianfóteros adsorvidas sobre (A) substrato de sílica e sobre (B) filme de celulose em diferentes concentração de sal. Condições dos testes: [PANf] = 168 mg/L, pH 4,3 e temperatura 25°C.

#### 5.5.2.2.4 Espessura e massa específica das camadas adsorvidas de acordo com a equação de Sauerbrey e com o modelo de Voigt

Como as mudanças na frequência de ressonância são proporcionais à massa do polímero adsorvida e as mudanças na dissipação de energia estão relacionadas com as propriedades viscoelásticas da camada, é possível estimar a quantidade de massa de polímero adsorvida, incluindo a massa de água acoplada, e a espessura da camada adsorvida, através de modelos matemáticos. Estes parâmetros, então, podem ser estimados através da equação de Sauerbrey, a qual assume que a quantidade de massa adsorvida é proporcional às mudanças de frequência do QCM e é válida para camadas rígidas (SAUERBREY, 1959). Entretanto, esta equação não se aplica para estimar os mesmos parâmetros para camadas viscoelásticas, os quais seriam subestimados. Dessa forma, o *software Qtools*, próprio da balança, contendo modelos viscoelásticos, é utilizado para avaliar a camada de polímero adsorvida (VOINOVA et al., 1999). Descrições mais detalhadas sobre os modelos podem ser encontradas no tópico 4.3.1 do capítulo 4.

Neste trabalho, a espessura e a massa específica adsorvida do polianfótero foram estimadas com os dados de frequência e de dissipação de energia gravados pelo equipamento através de duas aproximações: a equação de Sauerbrey, para camadas rígidas, e o modelo de Voigt, para camadas viscoelásticas, de acordo com a literatura (RODAHL; KASEMO, 1996; VOINOVA et al., 1999; MUNRO; FRANK, 2004; VOGT et al., 2004). Procedimento mais bem detalhado pode ser encontrado no trabalho de Silva et al. (2009).

A partir da avaliação dos resultados de mudanças de frequência de ressonância e de dissipação de energia para as três frequências harmônicas consideradas, 3<sup>a</sup>, 5<sup>a</sup> e 7<sup>a</sup> conforme frequências normalmente utilizadas em literatura (TAMMELIN et al., 2004; IRWIN et al., 2005; SONG, 2008), optou-se por testar um modelo viscoelástico, considerando que poderia não se tratar de camadas rígidas desde que para cada mudança de frequência ( $\Delta f$ ) a mudança da dissipação correspondente ( $\Delta D$ ) era maior do que zero tanto antes quanto depois da lavagem (Figura 5.20).

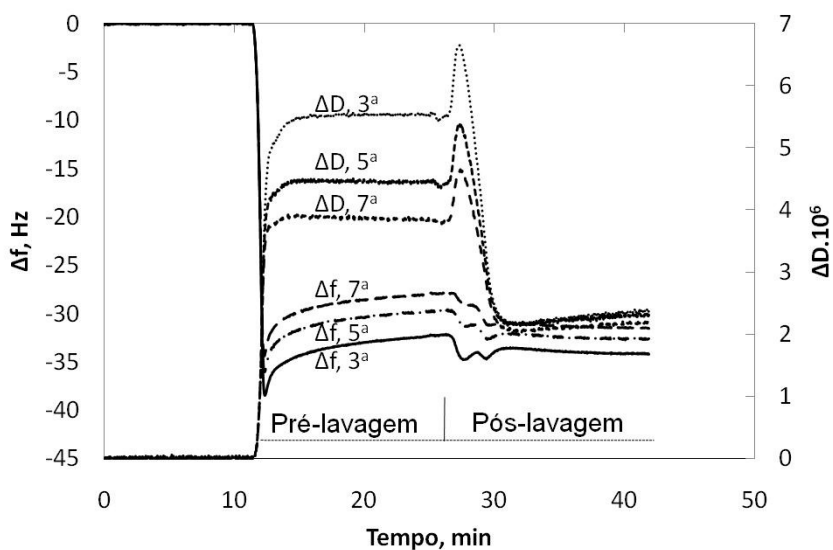


Figura 5.20 – Mudanças de frequência de ressonância e de dissipação de energia em três frequências harmônicas para camada de polianfótero adsorvida em superfície de sílica em pH4,3, 10 mM [NaCl], [PANf] = 168 mg/L e 25 °C.

Dessa forma, substanciais desvios da equação de Sauerbrey podem ser esperados e, por isso, o modelo de Voigt é recomendado (RODAHL; KASEMO, 1996; VOINOVA et al., 1999; MUNRO; FRANK, 2004; VOGT et al., 2004). Os resultados observados e estimados para as três frequências harmônicas estudadas estão mostrados na Figura 5.21, indicando que os dados de entrada e saída foram válidos. Portanto, o modelo viscoelástico para avaliar a espessura e a massa específica adsorvida foi mais adequado do que a equação de Sauerbrey indicada para filmes rígidos. A Figura 5.22 mostra que a espessura da camada adsorvida estimada pelo modelo de Voigt foi cinco vezes maior do que espessura estimada pela equação de Sauerbrey. O procedimento descrito no trabalho de Silva et al. (2009) foi realizado para todos os níveis de concentração de sal e para as duas superfícies de adsorção estudadas, substrato de sílica (Figura 5.23A) e de filme de celulose (Figura 5.23B).

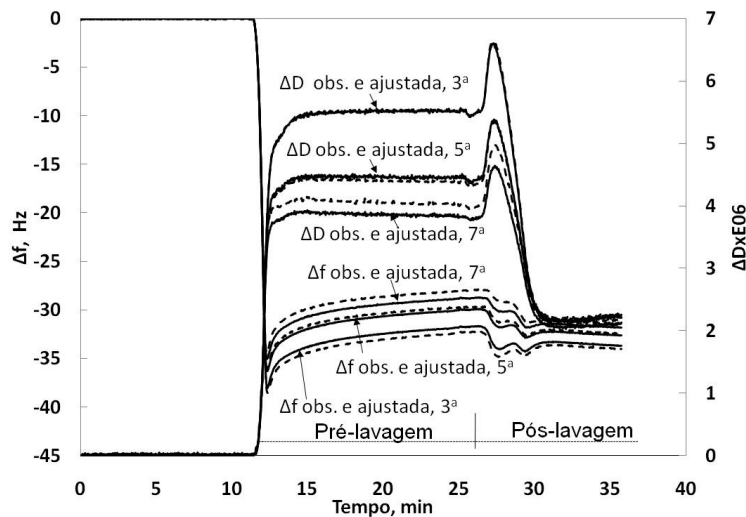


Figura 5.21 – Comparação entre os valores de adsorção de polianfótero, experimentais e estimados pelo modelo de Voigt, para as três frequências harmônicas estudadas, 3<sup>a</sup>, 5<sup>a</sup> e 7<sup>a</sup>, antes e após a etapa de lavagem. Condições: superfície de sílica, pH 4,3, [NaCl] = 10 mM, [PANf] = 168 mg/L e 25 °C.

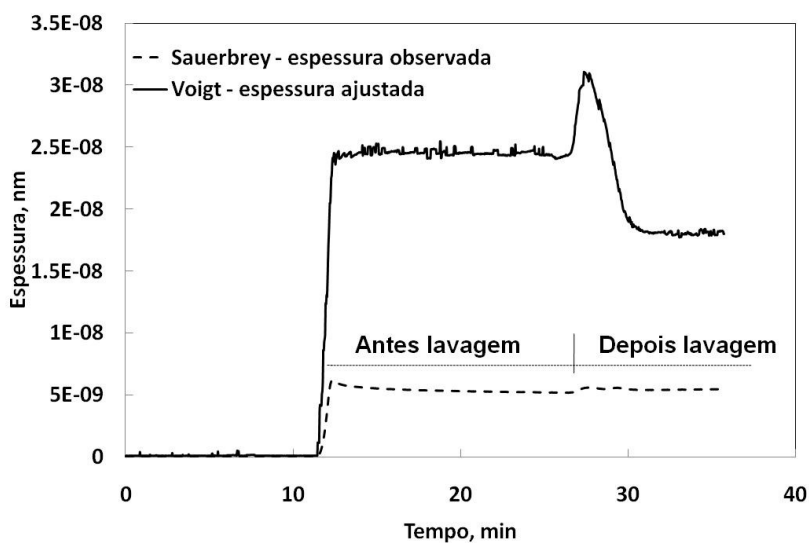


Figura 5.22 – Resultados de espessuras da camada de polianfótero, antes e depois da etapa de lavagem, estimados usando o modelo para camada rígida, equação de Sauerbrey, e o modelo viscoelástico, modelo de Voigt. Condições: superfície de sílica, pH 4,3, [NaCl] = 10 mM, [PANf] = 168 mg/L e 25 °C.

Valores mais elevados de massas específicas e de espessuras foram encontrados para condições de concentração de sal intermediárias. Puderam ser observados elevados valores de dissipação de energia das camadas adsorvidas de polianfóteros, sugerindo camadas altamente dissipativas com elevada quantidade de água acoplada (Figura 5.18B e Figuras 5.19 A e B).

Em baixa concentração de sal (0,1 mM), a baixa quantidade de massa de polianfótero adsorvida pode ser atribuída ao mecanismo de troca iônica na dupla camada elétrica (ROJAS; NEUMAN; CLAEISSON, 2001; ROJAS, 2002a; ROJAS et al., 2002b), ou seja, há liberação dos íons de carga oposta à da superfície de adsorção permitindo a interação das cadeias de polianfóteros eletrostaticamente (FLEER et al., 1993; SONG et al., 2010). Outra possibilidade seriam os valores mais baixos de tamanho de partícula observados nesta condição (Figura 5.16A). Para concentrações de sal elevadas (100 e 1000 mM), há redução das interações eletrostáticas entre o polianfótero e a superfície devida à blindagem de cargas conforme Fleer et al. (1993).

Valores elevados de massa específica e de espessura da camada adsorvida, encontrados na condição de concentração de sal mais elevada (1000 mM) sobre a superfície de filme de celulose, não era esperado (Figura 5.23B). Estes resultados podem ser explicados pela presença de ruídos nos valores de mudanças na dissipação de energia observados e gravados durante o teste para todas as frequências harmônicas (APÊNDICE B, Figura B12 B), os quais foram computados na análises de estimativas. Este fato não foi observado para os resultados de sílica (APÊNDICE B, Figura B12 A). Valores ajustados mais elevados e semelhantes aos encontrados para a superfície de sílica, tanto para espessura quanto para massa específica adsorvida, foram encontrados para o filme de celulose. Entretanto, segundo a literatura, os filmes de celulose são orgânicos e conformáveis, estando sujeito à mudanças dinâmicas durante o processo de adsorção (ENARSSON; WÅGBERG, 2009). Estes autores estudaram a adsorção de poliacrilamidas catiônicas (CPAM) e de cloreto de dialildimetil amônio (Poli-DADMAC) sobre a superfície de filme de celulose com a técnica da balança microgravimétrica, em diferentes níveis de concentração de sal (0,1; 1; 10; 100 e 300 mM). Para o polieletrólito de baixa densidade de carga (CPAM), a máxima adsorção foi

encontrada em 1 mM. Para o polieletrólito de elevada densidade de carga (Poli-DADMAC), a adsorção máxima foi encontrada para 10 mM [NaCl].

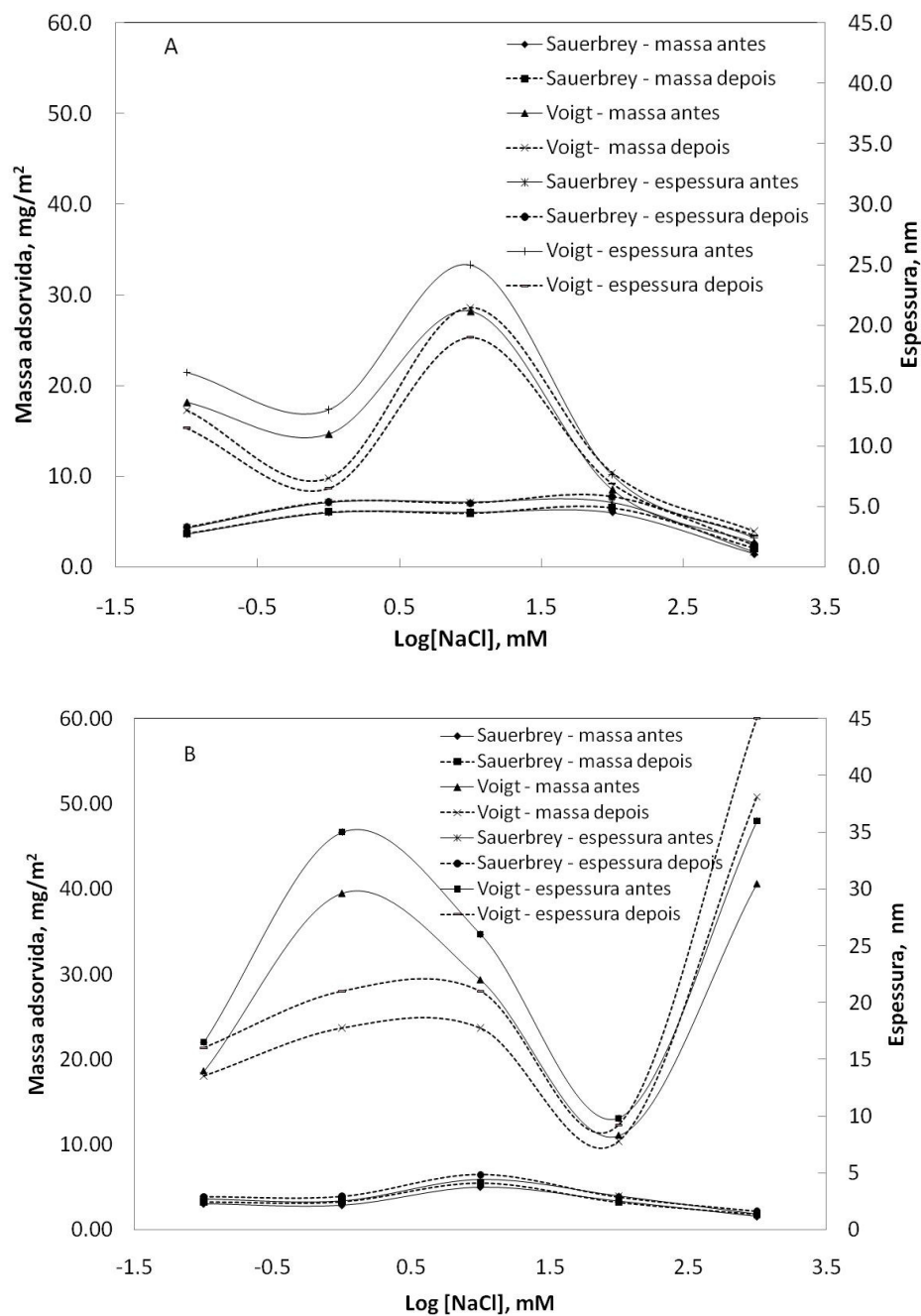


Figura 5.23 – Resultados das massas específicas de polianfótero e de espessuras das camadas para cinco níveis de força iônica, utilizando a equação de Sauerbrey e o modelo de Voigt, para superfícies de adsorção de (A) sílica e de (B) filme de celulose. Condições dos testes: pH4,3; [PANf] = 168 mg/L e 25 °C.

Song (2008) comparou a espessura de camadas de polianfóteros com densidades de carga diferentes (5:4 e 10:8 de grupos positivos para negativos, respectivamente), porém inferiores à densidade de carga do polianfótero usado neste trabalho (20:18 de grupos positivos para negativos). Este autor encontrou espessura de 15 e 30 nm para o polianfóteros de baixa densidade de carga (5:4) e de 28 e 100 nm para o polianfótero de média densidade de carga (10:8), para os resultados de Sauerbrey e Voigt, respectivamente, adsorvidos em superfície de sílica. Mesmo não podendo fazer uma comparação direta pois, além da densidade de carga, as condições usadas por ele foram pH 7 e 1 mM, os resultados alcançados neste trabalho também mostraram valores de espessuras mais elevadas para as camadas adsorvidas quando estimadas pelo modelo de Voigt em comparação com os valores estimados pela Equação de Sauerbrey em pH 4,3 e 10 mM para as superfícies de sílica e celulose (Figura 5.23 A e B).

#### **5.5.2.2.5 Habilidade de inchamento de camadas de polianfóteros preadsorvidas em superfícies de carga oposta**

Nas últimas décadas, hidrogéis de polianfóteros, os quais apresentam respostas aos estímulos do meio, têm recebido atenção especial pelo seu potencial de aplicação nos campos da biosseparação, da medicina e farmacêutico (XU et al., 2006). As condições do meio incluem tanto a temperatura, o pH, a pressão e o campo elétrico (XU et al., 2006) quanto a força iônica (MOFFAT et al., 2007; ZHAO et al., 2007).

No campo da fabricação de papel, em que existem diversos aditivos de processo, a sensibilidade da camada de polianfótero adsorvida aos estímulos das condições do meio pode ser uma alternativa favorável desde que as condições de pH e concentração de sal podem variar durante as etapas do processo e partículas de dimensões micro e nanométricas, como a sílica coloidal, necessitam ser retidas na estrutura do papel. Outro ponto importante é que dentro da estrutura do polímero adsorvido na superfície da fibra, possam ser fixadas nanopartículas com propriedades específicas como eletromagnéticas e ópticas, se tornando um diferencial para a estrutura do papel formado.

Nesta pesquisa, camadas de polianfóteros preadsorvidas em superfícies modelos, foram utilizadas para realização dos seguintes testes de inchamento, ou mudança de conformação da camada, com solução de sal em quatro níveis de concentração (1, 10, 100 e 1000 mM): (1) efeito da superfície de adsorção (substrato de sílica e filme de celulose), (2) efeito da concentração de polianfótero usada na preadsorção da camada ( $[PANf] = 168$  e  $1000$  mg/L) e (3) efeito da força iônica do meio utilizada na preadsorção (1 e 10 mM). A Tabela 5.8 traz um resumo das condições de adsorção das camadas utilizadas nos testes de inchamento.

Tabela 5.8 – Condições adotadas durante a adsorção das camadas do polianfótero

Substrato	Concentração de NaCl, mM	Concentração de polianfótero, mg/L
Filme de celulose	1	168
Sílica	1	168
Sílica	10	168
Sílica	1	1000

Para esta avaliação, foi considerada a razão entre as mudanças na frequência ( $\Delta f$ ) e na dissipação de energia ( $\Delta D$ ) para cada teste e em cada concentração de sal, de acordo com a Equação 3,

$$S_a = -\frac{\Delta f}{\Delta D}$$

**Equação 5.3**

Em que  $S_a$  é a habilidade de inchamento ou mudança de conformação da camada adsorvida de polianfótero, em  $\text{Hz} \cdot 10^{-6}$ ;  $\Delta f$  é a mudança na frequência em Hz, e  $\Delta D$  é a mudança na dissipação de energia, em  $10^6$ . As mudanças de dissipação de



energia estão relacionadas às propriedades viscoelásticas das camadas. Portanto, maiores valores de  $S_a$  significam menores habilidades de inchamento da camada preadsorvida (menor quantidade de água acoplada) para diferentes condições do meio.

Os testes de preadsorção das camadas e os de inchamento foram realizados com a técnica de balança microgravimétrica. As condições de pH e de temperatura foram fixas em 4,3 e 25 °C, respectivamente. Teste de inchamento para as superfícies modelos sem o polianfótero foram realizados como referência. É importante mencionar que as camadas de polianfóteros deste estudo foram construídas sob as condições descritas na Tabela 5.8 seguidas de lavagem. Após, as macromoléculas do polímero que se mantiveram eletrostaticamente adsorvidas na superfície, foram submetidas ao processo de inchamento. O processo de adsorção e o teste foram realizados seguidamente, sem remoção do cristal do aparelho de QCM.

Neste trabalho, as habilidades de inchamento das superfícies de celulose e de sílica sem polímero, com a variação da força iônica, apresentaram comportamentos semelhantes (retas inferiores da Figura 5.24 - as retas se sobrepõem). Maior concentração de sal implicou em menor capacidade de inchamento, menor  $S_a = -\frac{\Delta f}{\Delta D}$ . Isto é, há liberação de água existente na interface da camada com o meio com o aumento da concentração de sal. Neste caso, é esperada redução da dupla camada elétrica da superfície.

Para todos os resultados de inchamento, foram deduzidos os possíveis efeitos do meio de dispersão no substrato sem a camada de polímero. A Figura 5.25 mostra o efeito da concentração de sal no meio de dispersão, em cinco níveis, nos resultados de  $\Delta f$  e  $\Delta D$  para os substratos utilizados nos estudos referentes ao Capítulo 5 desta tese. Conforme pode ser observado, para todas as superfícies avaliadas, os resultados de  $\Delta f$  e  $\Delta D$  foram próximos e para os níveis elevados de concentração de sal, houve mudanças significativas na frequência e na dissipação de energia, especialmente para a concentração de 1000 mM (Figura 5.25).

Foi encontrado que a habilidade de inchamento da camada de polianfótero aumenta com a concentração de sal na solução, independente da superfície de adsorção, da concentração de polianfótero e da força iônica na construção prévia da camada

(Figura 5.24). Esta habilidade foi maior para valores mais elevados de concentração de sal (100 e 1000 mM). Este comportamento está de acordo com os resultados encontrados na literatura (MOFFAT et al., 2007; ZHAO et al., 2007). Moffat et al. (2007) estudaram a resposta ao meio e a estabilidade de multicamadas de proteínas, pectina e lisina, para diferentes condições de pH e de força iônica. Eles atribuíram ao comportamento de inchamento ao efeito de blindagem do sal sobre as forças atrativas dentro da estrutura de multicamadas. Zhao et al. (2007), estudaram o efeito da força iônica no inchamento de polianfóteros. Estes autores observaram o efeito antipolieletrólito com a solução de NaCl, ou seja, o inchamento foi proporcional à concentração de sal, seguido de equilíbrio em 0,5 mol/L. Entretanto, para eletrólitos multivalentes, como  $\text{CaCl}_2$ , foi observado ponto de máximo de inchamento em 1,3 mol/L. Faixa de concentração de sal considerada: 0 a 5 mol/L.

A habilidade de inchamento da camada de polianfótero adsorvida sobre a superfície de filme de celulose foi mais elevada do que todos os casos em que a sílica foi utilizada como superfície de adsorção, mesmo quando foi usada concentração de polianfótero mais elevada (1000 mg/L). Isto pode ser explicado pelo fato de o filme de celulose ser uma camada orgânica com características dinâmicas, conforme já citado anteriormente.

Considerando as camadas de polianfóteros construídas sobre substrato de sílica, diferenças entre as habilidades de inchamento puderam ser facilmente verificadas para concentrações de sal mais baixas, 1 e 10 mM (Figura 5.24). Para concentrações de sal mais elevadas (100 e 1000 mM), as diferenças são pouco significativas. Não foi verificada diferença significativa entre as habilidades de inchamento para as diferentes concentrações de sal quando da construção da camada (veja sílica 168 mg/L a 1 mM e 10 mM NaCl).

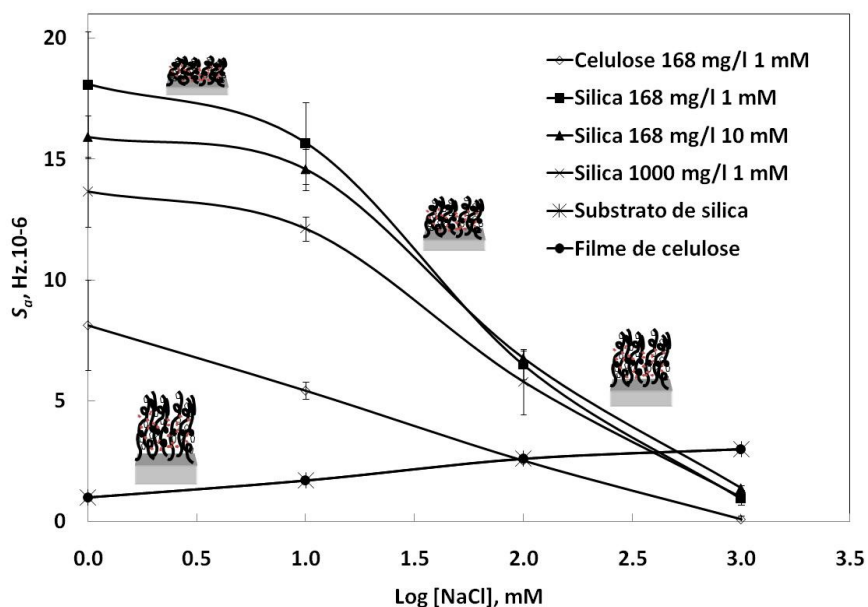


Figura 5.24 – Efeito da força iônica, do substrato e da concentração do polianfótero na habilidade de inchamento de camadas preadsorvidas do polianfótero. Condições de teste: pH 4,3 e 25 °C. Detalhe: ilustração de camada de polímero preadsorvida em diferentes estados de inchamento.

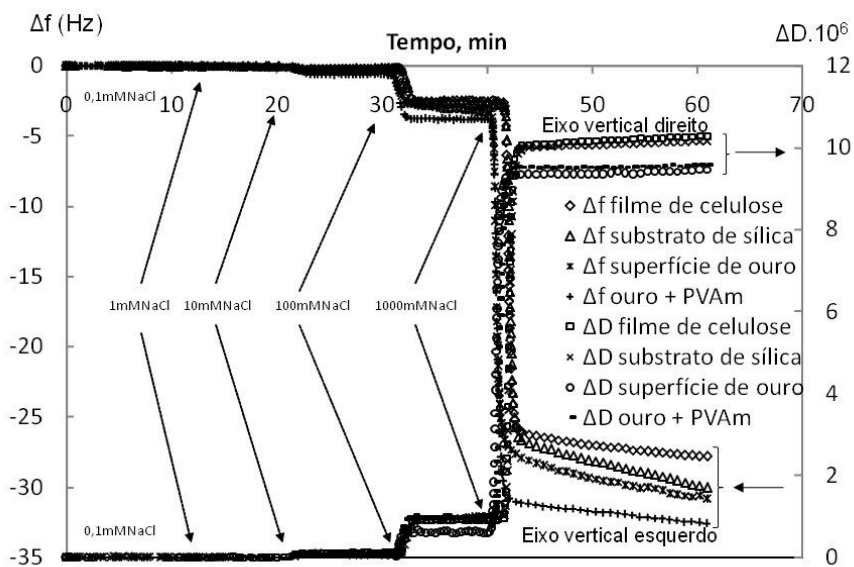


Figura 5.25 – Efeito da concentração de sal do meio de dispersão, sem polímero, para diferentes superfícies modelos. Condições de teste: pH 4,3 e 25 °C.

## 5.6 CONCLUSÕES

A adsorção da amostra de um polianfótero, terpolímero de elevado peso molecular e densidade de carga, em superfícies modelos e em fibras celulósicas, visando sua aplicação como agente de resistência a seco, foi avaliada em diferentes condições de pH e de força iônica. De acordo com os resultados obtidos, as seguintes conclusões podem ser abaixo enumeradas:

- Considerando os resultados de espalhamento dinâmico de luz e de turbidez mostrados na seção sobre polianfótero em solução, este polímero assume diferentes tamanhos aparentes de partículas quando é submetido a diferentes condições de pH e de concentração de sal do meio de dispersão. Isto se deve a formação de agregados devido a separação de fases, resultado da baixa solubilidade do polímero em solução, conforme reportado por Cheong e Panagiotopoulos (2005) apud Dobrynin (2008) e por Song et al. (2010).
- Para os resultados mostrados na seção sobre efeito da força iônica nos parâmetros do polianfótero em solução ao longo da faixa de pH considerada, 3,3 a 10,2, o polianfótero estudado forma agregados com maiores valores de turbidez para valores de pH entre 6,0 e 8,7, considerando as concentrações de sal mais baixas, 0,1, 1 e 10 mM NaCl. Por outro lado, para valores de concentração de sal mais elevados, 100 e 1000 mM NaCl, os valores de turbidez apresentaram-se baixos para a mesma faixa de pH. Isto está diretamente relacionado ao efeito de blindagem de cargas positivas e negativas das cadeias do polianfótero em questão, o que impede a formação de agregados por forças eletrostáticas, conforme descrito por Fleeer; Cohen Stuart e Scheutjens (1993); Dobrynin; Rubinstein e Joanny (1997) e Dobrynin (2008).
- Considerando o efeito da força iônica na turbidez, no tamanho aparente de partículas e na densidade de carga aparente das estruturas do polianfótero em solução para pH  $4,3 \pm 0,05$  descrito na seção sobre efeito da força iônica, houve a tendência de aumento dos valores destes parâmetros com o aumento da concentração de sal. Embora para o valor de pH estudado, o

comportamento deste polímero se aproxime a de um polieletrólito monocarregado, o comportamento antipolieletrólito pode ser verificado de acordo com polímeros que apresentem cargas positivas e negativas na mesma cadeia conforme descrito por Bohidar (2002).

- Através da balança microgravimétrica com dissipação de energia, pode ser observado que as características de tamanho do polianfótero no meio de dispersão, na forma individual ou na forma de pequenos ou grandes estruturas, afetaram sensivelmente as interações em interface sólido-líquido e as propriedades viscoelásticas das camadas adsorvidas. Considerando o efeito de pH, camadas mais macias e dissipativas foram construídas em valor de pH intermediário, 6,5, próximo e abaixo do ponto isoelétrico, tanto durante a adição do polímero quanto após a etapa de lavagem. Estes resultados podem explicar os resultados mais elevados para resistência mecânica do papel para valores de pH em que a carga do polianfótero se encontra assimétrica positiva. Este fato pode contribuir com o aumento do número de ligações e aumento da área de ligações em nível molecular, explicando o aumento na resistência a seco do papel, conforme descrito pela equação de Page (1969).
- Conforme os resultados de efeito de pH mostrados tanto nos testes de aplicação do polianfótero como agente de resistência a seco quanto nos testes de adsorção deste polímero sobre superfícies modelos carregadas avaliados através de técnicas nanométricas, o controle do pH do sistema mostrou ser um procedimento importante na fabricação de papéis, pois este parâmetro afeta de forma significativa o equilíbrio dos grupos ácidos e básicos das cadeias do polímero em solução. Para condições extremas de pH tanto as características do polímero em solução quanto o comportamento de adsorção do polímero em superfícies carregadas foram modificadas de forma que nestas condições, a habilidade deste polímero como agente de resistência a seco do papel não foi utilizada em sua totalidade. O contrário foi observado para a faixa de pH de 6,5 a 7,3 (pH no ponto isoelétrico). Isto pode ser explicado pela formação de camadas mais viscoelásticas em razão das estruturas maiores formadas no meio de dispersão devido à redução da

solubilidade do polímero no meio, conforme os resultados de turbidez, de espalhamento dinâmico de luz e da balança microgravimétrica.

- Considerando a concentração de sal, camadas mais viscoelásticas foram encontradas para valores intermediários (1 e 10 mM). Este comportamento está de acordo com os valores de massa específica e de espessura da camada estimados pelo modelo viscoelástico de Voigt. Este modelo se mostrou mais adequado quanto a estimativas dos resultados de massa específica e de espessura da camada com as variações da concentração de sal do que os resultados estimados com a equação de Sauerbrey para camadas rígidas. Considerando que o modelo viscoelástico de Voigt utiliza dados múltiplos de frequência e de dissipação de energia, foi encontrado que os valores estimados para a massa e a espessura da camada podem estar próximos aos reais e que as aproximações obtidas pela equação de Sauerbrey foram subestimadas, devido às camadas do polianfóteros adsorvidas serem dissipativas. O aumento da quantidade adsorvida com o aumento da concentração do sal até 10 mM NaCl pode ser devido aos resultados favoráveis de tamanho de partículas e de densidade de carga e à redução das forças de repulsão entre a superfície e as cadeias de polímero (FLEER et al., 1993). Baixos valores de adsorção para valores elevados de concentração de sal podem ser explicados tanto pela redução de carga de superfície (RADTCHENKO; PAPASTAVROU; BORKOVEC, 2005) quanto pelo efeito da blindagem de cargas (FLEER et al., 1993) que impede a interação entre os grupos carregados, superfície e polímero.
- Considerando os resultados de inchamento de camadas preadsorvidas de polianfóteros para diferentes concentrações de sal, avaliados através da técnica da balança microgravimétrica com dissipação de energia, o aumento da habilidade de inchamento dessas camadas com o aumento da concentração de sal do meio pode ser explicado pelo efeito da blindagem de cargas das cadeias promovendo a expansão da estrutura adsorvida conforme Moffat et al. (2007). Com a expansão, a estrutura se torna mais hidratada com o meio e portanto mais dissipativas. Camadas do polianfótero mais inchadas

foram encontradas sobre filme de celulose quando comparadas com o substrato de sílica.

## 6 CONCLUSÕES GERAIS E RECOMENDAÇÕES

A química da parte úmida do processo de fabricação de papel se constitui na etapa mais importante deste processo. Nesta etapa, interações em interfaces sólido-líquido entre os constituintes da suspensão, principalmente eletrostática, influenciam de forma definitiva nos resultados operacionais e nas características de qualidade do papel acabado.

A utilização de polieletrólito monocarregado visando o estudo de variáveis operacionais de **retenção e drenagem**, contemplado no Capítulo 3, e a utilização de um polianfótero visando o estudo da adsorção em superfícies carregadas para aplicação como **agente de resistência a seco** do papel acabado, contemplado no Capítulo 5, puderam ser avaliadas nesta tese.

Embora com objetivos diferentes, fica claro na presente Tese que tanto para retenção e drenagem quanto para resistência a seco, os aspectos fundamentais de físico química relativos à área de química coloidal e de superfície são os mesmos.

Portanto, preferiu-se mostrar os aspectos práticos de Engenharia no Capítulo 3 relativos ao uso de aditivos polieletrólitos e partículas de natureza nano e submicrons na química da parte úmida da fabricação de papel. Ainda assim, não deixaram de ser abordados aspectos práticos no Capítulo 5 quando foram realizados experimentos de resistência a seco em papéis formados manualmente com o uso do polianfótero.

Reconheceu-se que não bastava serem abordadas apenas os resultados finais da aplicação desses polímeros, ao largo, tais como capacidade de retenção, drenagem e resistência de folhas, mas sim que o conhecimento dos aspectos fundamentais de natureza química e nanotecnológica dos polímeros e da natureza de interação no meio coloidal. É dessa parte que se trata o Capítulo 5 onde se utilizam os instrumentos avançados tais como o microscópio de força atômica, a balança microgravimétrica com cristais de quartzo e dissipação de energia, espalhamento dinâmico de luz, etc, e interpretam-se seus resultados.



A escolha do polianfótero para análises instrumentais em superfícies modelos se deu devido a este polímero, em relação aos polieletrólitos monocarregados, apresentar comportamento altamente dependente do pH, podendo atuar como polieletrólitos monocarregados em valores de pH distantes do pH do seu ponto isoelétrico, se aproximando de polímero catiônico em valores de pH extremamente ácidos e se aproximando do comportamento aniônico em valores de pH extremamente básicos. Portanto, ao mesmo tempo que o estudo do polianfótero como agente químico da parte úmida da máquina de papel seja ainda hoje inovador, com a condição de baixo pH, embora não recomendado industrialmente quando se refere a sua utilização em processos de colagem alcalina, este polímero se tornou um candidato natural para estudos acadêmicos.

## **6.1 Conclusões gerais**

Nos testes de retenção e drenagem, a utilização do sal de carboximetil celulose para simulação do teor de lixo aniônico e seu efeito na retenção foi um ponto importante. De forma geral, pode-se verificar que o aumento da dosagem do polímero neutralizador de lixo aniônico melhora a retenção de cargas inorgânicas, avaliada através da turbidez da água drenada, e a drenagem do sistema, avaliada através da velocidade de escoamento, até o ponto em que a carga do sistema é invertida pelo excesso de carga positiva, prejudicando os resultados destes parâmetros. Pode também ser confirmado que forças de cisalhamento em excesso prejudicam a retenção de carga mineral.

Os estudos, em nível molecular, sobre o comportamento do polímero anfótero em solução e o seu comportamento de adsorção sobre superfícies modelos carregadas, substrato de sílica e filme de celulose, para diferentes condições de pH e de força iônica, mostraram que são importantes para a explicação dos fenômenos de adsorção, envolvendo fibras celulósicas e polianfótero, e dos resultados de resistência mecânica do papel.

As características tamanho das cadeias do polianfótero em solução, sob a forma individual e em forma de agregados, refletindo nas propriedades viscoelásticas das camadas adsorvidas do polianfótero e na quantidade de massa adsorvida, em função do pH do meio, tiveram papel importante na explicação dos resultados práticos do seu uso como agente de resistência a seco do papel. Maiores resultados de resistência mecânica, avaliada através da resistência à tração do papel, foram alcançados para valores de pH próximos ao pH do ponto isoelétrico onde foram encontradas maiores estruturas em solução do polianfótero, maior quantidade de massa adsorvida e a formação de camadas mais viscoelásticas.

Embora na prática não seja comum utilizar dosagens elevadas de polímeros na fabricação de papel, os resultados dos testes do efeito da dosagem do polianfótero na resistência do papel mostraram a elevada capacidade de adsorção do material fibroso. Isto mostra que, nas condições em que os testes foram realizados, a densidade de carga líquida da superfície das fibras ainda se encontrava negativa e os grupos remanescentes, negativamente carregados, poderiam ter sido utilizados para adsorção com outras cadeias do polianfótero ou para interações com outros constituintes do meio de dispersão.

De maneira geral, nesta Tese foi mostrada a importância das condições do meio de dispersão com relação ao pH e à força iônica. Como a suspensão de fibras possui constituintes que podem desenvolver cargas em meio aquoso e que estas cargas podem variar com relação à ionicidade e à quantidade de grupos carregados, de acordo com o pH, e com relação principalmente à acessibilidade, de acordo com a força iônica, o controle das condições do meio e a escolha correta dos aditivos a serem usados no sistema se tornam aspectos importantes.

Com relação ao efeito do pH, pode-se verificar que a adsorção do polianfótero em superfícies carregadas ocorre independente da ionicidade da superfície e do polianfótero. Entretanto, maiores quantidades adsorvidas foram observadas próximas ao pH do ponto isoelétrico do polímero. Neste valor de pH, embora a densidade de carga do polímero seja simétrica, ou seja, a diferença entre as cargas positivas e negativas seja nula, foram observadas na solução estruturas de cadeias do polianfótero maiores e camadas adsorvidas mais dissipativas, indicando que estas estruturas apresentam-se bastante hidratadas na interface sólido-líquido e,

dessa forma, contribuíram para o aumento das ligações interfibras durante a etapa de secagem da folha de papel. Estas estruturas neutras, formadas devido à separação de fases, foram adsorvidas pela superfície da fibra através da precipitação devido a sua baixa solubilidade no meio.

A maior quantidade de polianfótero adsorvido, apresentada para valores de pH próximos ao ponto isoelétrico, sob dois aspectos principais, separação de fases devido à redução da solubilidade do polímero no meio de dispersão e a formação de multicamadas devido à polarização das cadeias pelo campo externo, podem ser consideradas as principais explicações para os maiores valores de resistência mecânica do papel nestas condições de pH. Portanto, considerando o polianfótero utilizado neste estudo, condições de processo que favoreçam a sua adsorção, também irá contribuir para o aumento da resistência do papel. Dessa forma, quanto mais próximo o ponto isoelétrico do polímero for do pH de operação da máquina de papel, mais eficiente espera-se que o polímero seja.

Neste trabalho também foi observado que quando a superfície e o polímero apresentam cargas opostas (pH abaixo do ponto isoelétrico), as forças de interações são mais fortes do que quando as cargas são iguais (pH acima do ponto isoelétrico). Entretanto, a adsorção do polímero ocorreu mesmo considerando a última condição.

Neste estudo foi mostrado que a concentração de sal do sistema pode ser um aspecto favorável à adsorção do polímero. Porém, quantidades elevadas de eletrólitos podem ser desfavoráveis às interações em interfaces sólido-líquido devido à blindagem de cargas.

Com relação à variação da turbidez em relação ao pH para baixos valores de concentração de eletrólitos, a explicação detalhada do fenômeno sobre a presença de dois pontos de máxima turbidez para alguns polianfóteros não foi encontrada na literatura. Entretanto, além do balanço dos grupos positivos e negativos sugerida por alguns autores, no presente trabalho ficou claro que a proporção entre as interações intramoleculares entre os grupos positivos e negativos, e as interações intermoleculares entre grupos opostos de cadeias diferentes, ao longo do pH, podem ser também consideradas as responsáveis pelo aparecimento dos dois picos de máxima turbidez.

Em condições de pH de 4,3, algumas conclusões gerais podem ser feitas a seguir considerando os testes do efeito da concentração de sal no comportamento de adsorção do polianfótero.

A presente Tese demonstrou que para o polianfótero de elevada densidade de carga utilizado neste estudo, o modelo viscoelástico de Voigt, em relação ao modelo de Sauerbrey para camadas rígidas, foi o que melhor estimou as quantidades e as espessuras das camadas adsorvidas nas superfícies carregadas ao longo da faixa de concentração de sal estudada.

Os resultados do estudo do polianfótero a nível molecular mostraram que ocorrem maiores quantidades adsorvidas do polímero em valores intermediários de concentração de sal e menores quantidades adsorvidas em valores extremos da faixa de concentração estudada. O comportamento de adsorção ao longo da curva se mostrou diferente. Interações eletrostáticas para baixos valores de força iônica, interações não iônicas, além de eletrostáticas para forças iônicas intermediárias, e a blindagem de cargas para elevadas concentração de sal, foram os principais aspectos para explicação da quantidade adsorvida do polímero. Para elevados valores de concentrações de sal, além da blindagem de cargas, a redução da carga das superfícies modelos causando a redução da dupla camada elétrica e portanto do potencial de cisalhamento, também pode ser citada com causa da baixa adsorção.

A avaliação dos resultados de adsorção através dos gráficos de dissipação de energia versus variação da frequência, com o tempo implícito, foi considerado relevante pois pode ser observadas as etapas de adsorção do polímero para as condições estudadas.

A variação da conformação de camadas preadsorvidas com a variação da forças iônica, também foi um tópico importante mostrado nesta Tese. Com estes resultados, as condições de concentração de sal poderiam ser conduzidas de forma a beneficiar os resultados de inchamento da camada, os quais foram encontrados ser importantes com relação às propriedades de resistências do papel.

Para finalizar, neste estudo também foi mostrado a importância da utilização conjunta de técnicas instrumentais modernas para reforçar o entendimento do comportamento dos fenômenos. A balança microgravimétrica com dissipação de

energia (QCM-D) foi fundamental para os estudos de adsorção do polímero em tempo real. Por outro lado, a determinação do tamanho aparente das cadeias do polianfótero em solução (DLS) e a visualização da camada adsorvida através da técnica de imagem (AFM) contribuíram para o entendimento dos resultados práticos.

## 6.2 Recomendações para trabalhos futuros

De acordo com a avaliação realizada ao longo da execução do presente trabalho, algumas recomendações para trabalhos futuros ou continuidade deste estudo serão descritas abaixo.

A avaliação do polianfótero como agente de retenção e drenagem, e sua resistência às forças de cisalhamento, também é uma sugestão interessante desde que se trata de uma macromolécula com dupla carga que, dependendo do pH de operação, comprovadamente, aumenta a resistência do papel. Por outro lado, estudos específicos sobre as interações entre os agentes químicos utilizados no Capítulo 3 poderão ser realizados com as técnicas em nanoescala utilizadas no Capítulo 5, visando melhor entendimento das interações em interface sólido-líquido e otimização dos sistemas de retenção e drenagem atuais.

Como o lixo aniônico é visto como componente desfavorável na água branca, conforme Capítulo 3, porém presente especialmente em situação de sistemas com elevado grau de fechamento do circuito de água, um estudo importante seria a formação de agregados dos mesmos com polieletrólitos de carga oposta e avaliação de sua adsorção em superfícies carregadas, tanto em nível molecular quanto em superfícies de fibras celulósicas, com o objetivo de mantê-los adsorvidos na superfície de fibras podendo, dessa forma, elevar o grau de fechamento do circuito de água branca em máquinas de papel.

Considerando que o estudo das características do polianfótero em solução e sua adsorção em superfícies carregadas foi importante para o entendimento das propriedades viscoelásticas das camadas adsorvidas e da conformação do polímero

na interface, os resultados de massa específica e de espessura da camada, poderão ser confirmados com a determinação *in situ* da espessura da camada em construção através da técnica de elipsometria. Estes resultados poderão ser confrontados com os resultados estimados pelo modelo de Voigt.

Dentre as condições que afetam o processo de adsorção em interfaces sólido-líquido, a temperatura, o teor de lixo aniônico e a presença de eletrólitos multivalentes podem ter efeito nas características das camadas adsorvidas. Assim, uma sugestão seria incluir estas variáveis de condição industrial para avaliação da adsorção do polianfótero e respectivos efeitos na resistência do papel em pesquisas futuras.

A síntese de novos polianfóteros com características de peso molecular e proporção entre os grupos positivos e negativos diferentes, para estudos de comportamento de adsorção e de capacidade de inchamento, também é importante para estudos futuros visando não somente a função de aumento de resistência do papel mas também como agente de retenção de partículas tanto na suspensão quanto visando o tratamento da água branca para redução do consumo específico de água de processo.

Estudo mais aprofundado sobre a morfologia do polímero e a sua polidispersidade no meio de dispersão, polianfótero inclusive, e sua correlação com as características da camada adsorvida é importante especialmente quando se trata de adsorção em superfície porosa como é o caso da fibra de celulose.

A caracterização da superfície da fibra e da superfície modelo de celulose em termos de densidade de carga, tamanho de poros e rugosidade, relacionando com a adsorção do polianfótero em superfície e, ou, na estrutura destas superfícies se torna um conhecimento importante considerando a correlação entre estas duas superfícies.

O estudo comparativo, em nível molecular, envolvendo o amido catiônico seguido do estudo de viabilidade econômica para comparação com o polianfótero se torna interessante numa etapa seguinte. O amido é bastante utilizado para este fim e se caracteriza por ser um produto barato.

A utilização prévia de polímeros carregados, atuando como sítios de adsorção de outros polímeros como o caso de polianfóteros, visando a preparação da superfície da fibra, também pode ser um estudo importante para aumentar a eficiência do polianfótero como agente de resistência a seco.

O estudo da atuação de polianfóteros na presença de partículas com elevadas superfícies específicas, semelhantes aos finos de natureza orgânica existentes em suspensões de fibras, também é uma sugestão para pesquisa futura.

Não houve condições materiais e de tempo para o estudo exaustivo do efeito da força iônica em outros valores de pH. Os quatro pontos de pH sugeridos a seguir são considerados os mais importantes, em razão de observações feitas neste estudo: 6,5; 7,3; 8,5 e 9,5, para continuidade dos estudos com este polianfótero.

Igualmente aos testes realizados neste estudo com o polímero duplamente carregado, estudos comparativos utilizando as mesmas técnicas nanométricas para polieletrólitos monocarregados são também recomendados para continuidade do presente estudo.

## 7 REFERÊNCIAS

- ALBINSSON, C.-J.; SWERIN, A.; ÖDBERG, L. Formation and retention during twin-wire blade forming of a fine paper stock. **Tappi Journal**, v.78, n° 4, p. 121-128, 1995.
- ALFANO, J. C.; CARTER, P.W.; DUNHAM, A.J.; NOWAK, M.J.; TUBERGEN, K.R. Polyelectrolyte-induced aggregation of microcrystalline cellulose: reversibility and shear effects. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 223, p. 244-254, 2000.
- ALINCE, B.; BEDNAR, F.; van de VEN, T.G.M. Deposition of calcium carbonate particles on fiber surfaces induced by cationic polyelectrolyte and bentonite. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects**, v.190, p. 71-80, 2001.
- BHARDWAJ, N. K.; KUMAR, S.; BAJPAI, P.K. Effects of zeta potential on retention and drainage of secondary fibres. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 260, p. 245-250, 2005.
- BLANCO, A., NEGRO, C., TIJERO, J. **Developments in flocculation: A literature review**. UK: Pira International, 2001. 152p.
- BLANCO, A. **Estudio de la floculación en la fabricación de papel**. 1994. 441p. Tese (Doutorado) - University Complutense of Madrid, Madrid, Spain, 1994.
- BLOMSTEDT, M.; KONTTURI, E.; VUORINEN, T. Surface modification of eucalyptus pulp by carboxymethylcellulose: effects on fiber properties and sheet strength. **O Papel**, v. 6, p. 51-63, 2007.
- BOHIDAR, H. B. Characterization of polyelectrolytes by dynamic laser light scattering. In: TRIPATHY, S. K.; KUMAR, J.; NALWA, H. S. **Handbook of Polyelectrolytes and their Applications**. California: American Scientific Publishers, 2002. v. 2, p. 117-145.
- BROUILLETTE, F.; MORNEAU, D.; CHABOT, B. E.; DANEALULT, C. A new microparticulate system to improve retention/drainage in fine paper manufacturing. **Appita Journal**, v.58, n° 1, p. 47-51, 2005.
- BROUWER, P. H. The relationship between zeta potential and ionic demand and how it affects wet-end retention. **Tappi Journal**, v. 1, p. 170-179, 1991.
- BUTT, H.-J.; CAPPELA, B.; KAPPE, M. Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications. **Surface Science Reports**, v. 59, p. 1-152, 2005.
- CARR, M.E.; HOFREITER, B. T.; SCHULTE, M. I.; RUSSELL, C. R. Starch polyampholyte for paper. **Tappi Journal**, v.60, n° 10, p. 66-69, 1977.
- CAZAL, C. M.; BARBOSA, L. C. A.; MALTHA, C. R. A.; COLODETTE, J. L.; REIS, E. L.; MENDONÇA, V. R. Método prático para determinação quantitativa de grupos carboxílicos em polpa de celulose. In: INTERNATIONAL COLLOQUIUM ON



EUCALYPTUS KRAFT PULP, 2007, Belo Horizonte. **Anais...** Belo Horizonte, 2007. Não paginado.

CEZAR, N.; XIAO, H. Novel retention system based on (2,3-epoxypropyl)trimethylammonium chloride modified silica nanoparticles and anionic polymer. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 44, p. 539-545, 2005.

ChemYQ. China. N,N-dimethyl aminopropyl acrylamide; DMAPAA. Disponível em: <<http://www.chemyq.com/En/xz/xz13/127669cadgx.htm>>. Acesso em: 21 dez. 2008.

CHEN, J.; HEITMANN, J. A.; HUBBE, M. A. Dependency of polyelectrolyte complex stoichiometry on the order of addition. 1. Effect of salt concentration during streaming current titrations with strong poly-acid and poly-base. **Colloids Surf. A**, v. 223 n° 1-3, p. 215-230, 2003.

CIFERRI, A.; KUDAIBERGENOV, S. E. Natural and synthetic polyampholytes, 1a. theory and basic structures. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 28, p. 1953-1968, 2007.

CLAESSON, P. M.; DEDINAITE, A.; ROJAS, O. J. Polyelectrolytes as adhesion modifiers. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 104, p. 53-74, 2003.

CLAESSON, P. M.; POPTOSHEVA, E.; BLOMBERGA, E.; DEDINAITE, A. Polyelectrolyte-mediated surface interactions. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 114-115, p. 173-187, 2005.

DANG, Z. **The Investigation of Carboxyl Groups of Pulp Fibers during Kraft Pulping, Alkaline Peroxide Bleaching, and TEMPO-mediated Oxidation**. 2007. 234p. Tese (Doutorado) - School of Chemical and Biomolecular Engineering, Institute of Technology, Atlanta, Georgia, 2007.

DECHER, G. Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites. **Science**, v. 277, p. 1232-1237, 1997.

DENCE, C. W.; REEVER, D. W. **Pulp bleaching, principles and practice**. Atlanta: Tappi Press, 1996. 868p.

DOBRYNIN, A. V.; RUBINSTEIN, M.; JOANNY, J.-F. Adsorption of a polyampholyte chain on a charged surface. **Macromolecules**, v. 30, p. 4332-4341, 1997.

DOBRYNIN, A. V., OBUKHOV, S. P., RUBINSTEIN, M. (1999). "Long-Range Multichain Adsorption of Polyampholytes on a Charged Surface." *Macromolecules* 32: 5689-5700.

DOBRYNIN, A. V. Theory and simulations of charged polymers: From solution properties to polymeric nanomaterials. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 13, p. 376-388, 2008.

DOIRON, B. E. Retention aid systems. In: GESS, J. M. **Retention of fines and fillers during papermaking**. Atlanta: Tappi Press, 1998. p. 157-176.

DUNHAM, A. J.; SHERMAN, L. M.; ALFANO, J. C. Effect of dissolved and colloidal substances on drainage properties of mechanical pulp suspensions. **Journal of Pulp and Paper Science**, v. 28, n° 9, p. 298-304, 2002.

DUVAL, Y.; MIELCZARSKI, J. A.; POKROVSKY, O. S.; MIELCZARSKI, E.; EHRHARDT, J. J. Evidence of the existence of three types of species at the quartz-aqueous solution interface at pH 0-10: XPS surface group quantification and surface complexation modeling. **J. Phys. Chem. B**, v. 106, p. 2937-2945, 2002.

ENARSSON, L.-E.; WÅGBERG, L. Polyelectrolyte adsorption on thin cellulose films studied with reflectometry and quartz crystal microgravimetry with dissipation. **Biomacromolecules**, v. 10, n° 1, p. 134-141, 2009.

ERIKSSON, M.; NOTLEY, S. M.; WÅBERG, L. The influence on paper strength properties when building multilayers of weak polyelectrolytes onto wood fibres. **J. Colloid and Interface Sci.**, v. 292, p. 38-45, 2005.

ERIKSSON, M.; TORGNYS DOTTER, A.; WÅGBERG, L. Surface modification of wood fibers using the polyelectrolyte multilayer technique: Effects on fiber joint and paper strength properties. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 45, p. 5279-5286, 2006.

EVERAERS, R.; JOHNER, A.; JOANNY, J.-F. Polyampholytes: From single chains to solutions. **Macromolecules**, v. 30, p. 8478-8498, 1997.

FARDIM, P. Papel e química de superfície – Parte I – A superfície da fibra e a química da parte úmida. **O Papel**, v. 4, p. 97-107, 2002a.

FARDIM, P. Papel e Química de Superfície. Parte II – Revestimento e printabilidade." **O Papel**, v. 5, p. 75-83, 2002b.

FARDIM, P.; HOLMBON, B. Origin and surface distribution of anionic groups in different papermaking fibres. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 252, p. 237-242, 2005.

FLEER, G. J.; COHEN STUART, M. A.; SCHEUTJENS, J. M. H. M.; COSGROVE, T.; VINCENT, B. **Polymers at Interfaces**. 1ª Ed. London: Chapman & Hall, 1993. p.502.

GALLAGHER, T. M. Retention: the key to efficient papermaking. Nalco Chemical Company. Naperville, IL, USA. Disponível em: <<http://www.wcsi.unian.it/educa/inglese/retentio.html>>. Acesso em :22 jul. 2007.

GÄRDLUND, L.; WÅGBERG, L.; GERNANDT, R. Polyelectrolyte complexes for surface modification of wood fibres II. Influence of complexes on wet and dry strength of paper. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 218, n° 1, p. 137-149, 2003.

GAUDREAU, R.; WHITEHEAD, M.A.; van de VEN, T. G. Mechanisms of flocculation of microcrystalline cellulose by poly(ethylene oxide) and cofactor corilagin. In: **FUNDAMENTAL RESEARCH SYMPOSIUM**, 13., 2005, Cambridge. **Anais...** 2005. p. 1269-1292.

GERNANDT, R.; WÅGBERG, L.; GÄRDLUND, L.; DAUTZENBERGD, H. Polyelectrolyte complexes for surface modification of wood fibres I. Preparation and characterisation of complexes for dry and wet strength improvement of paper. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 213, p. 15-25, 2003.

GUNNARS, S.; WÅGBERG, L.; COHEN STUART, M. A. Model films of cellulose: I. Method development and initial results. **Cellulose**, v. 9, p. 239–249, 2002.

HARRIS, N.; FORD, P.; SPADA, A. Decoupling: the latest developments in retention and drainage technology. In: AFRICAN PULP AND PAPER WEEK, 2004, African. Disponível em: <[http://tappsa.co.za/archive2/APPW\\_2004/Title2004/Decoupling/decoupling.html](http://tappsa.co.za/archive2/APPW_2004/Title2004/Decoupling/decoupling.html)>. Acesso em: 15 jun. 2007.

HEERMANN, M. L.; WELTER, S.R.; HUBBE, M.A. Effects of high treatment levels in a dry-strength additive program based on deposition of polyelectrolyte complexes: How much glue is too much? **Tappi Journal**, v. 5, n<sup>o</sup>6, p. 9-14, 2006.

HOLMBERG, M.; WIGREN, R.; ERLANDSSON, R.; CLAESSION, P. M. Interactions between cellulose and colloidal sílica in the presence of polyelectrolytes. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 129-130, p. 175-183, 1997.

HÖÖK, F.; RODAHL, M.; KASEMO, B.; BRZEZINSKI, P. "Structural changes in hemoglobin during adsorption to solid surfaces: Effects of pH, ionic strength, and ligand binding. **Proc. Natl. Acad. Sci.**, v. 95, p. 12271–12276, 1998a.

HUBBE, M. A. **Emerging technologies in wet end chemistry**. UK: Pira International, 2005. 91p.

HUBBE, M. Bonding between cellulosic fibers in the absence and presence of dry-strength agents – A review. **BioResources**, v.1, n<sup>o</sup> 2, p. 281-318, 2006.

HUBBE, M.; ROJAS, O.; ARGYROPOULOS, D.S.; WANG, Y.; SONG, J.; SULIC, N.; SEZAKI, T. Charge and the dry-strength performance of polyampholytes. Part 2. Colloidal effects. **Colloids and Surfaces A Physicochem. Eng. Aspects**, v.301, p. 23-32, 2007a.

HUBBE, M.; ROJAS, O.; SULIC, N.; SEZAKI, T. Unique behavior of polyelectrolytes as dry-strength additives. **Appita Journal**, v. 60, n<sup>o</sup> 2, p. 23-32, 2007b.

HUNTER, R. J. **Introduction to modern colloid science**. New York: Oxford University Press, 1993. 352p.

IBRAEVA, Z. E.; HAHN, M.; JAEGER, W.; BIMENDINA, L. A.; KUDAIBERGENOV, S.E. Solution properties and complexation of polyampholytes based on N,N-Dimethyldiallylammonium chloride and maleic acid or alkyl (Aryl) derivatives of maleamic acids. **Macromol. Chem. Phys.**, v. 205, p. 2464–2472, 2004.

IRWIN, E. F.; HO, J. E.; KANE, S. R.; HEALY, K. E. Analysis of interpenetrating polymer networks via quartz crystal microbalance with dissipation monitoring. **Langmuir**, v. 21, n<sup>o</sup> 12, p. A-H, 2005.

KAPPL, M.; BUTT, H.-J. The colloidal probe technique and its application to adhesion force measurements. **Part. Part. Syst. Charact.**, v. 19, p. 129-143, 2002.

KING, C. A. **Cellulose Fiber-to-Fiber and Fines-to-Fiber Interactions: Their Coagulation and Flocculation Tendencies as Affected by Electrolytes and Polymers in an Agitated Water Slurry**. 1975. 210p. Tese (Doutorado) - Institute of Paper Chemistry, Appleton, WI, 1975.

KONTTURI, K. S.; TAMMELIN, T.; JOHANSSON, L.-S.; STENIUS, P. Adsorption of cationic starch on cellulose studied by QCM-D. **Langmuir**, v. 24, p. 4743-4749, 2008.

KONTTURI, E.; TAMMELIN, T.; ÖSTERBERG, M. Cellulose—model films and the fundamental approach. **Chem. Soc. Rev.**, v. 35, p. 1287–1304, 2006.

KROGERUS, B. Laboratory testing of retention and drainage. In: GULLICHSEN, J.; PAULAPURO, H. **Papermaking Chemistry**. Helsinki, Finland: FAPET Oy, 1999a. Book 4 of Papermaking Science and Technology Series Books, cap. 4, p. 82-93.

KROGERUS, B. Fillers and pigments. In: GULLICHSEN, J.; PAULAPURO, H. **Papermaking Chemistry**. Helsinki, Finland: FAPET Oy, 1999b. Book 4 of Papermaking Science and Technology Series Books, cap. 6, p.115-149.

KUDAIBERGENOV, S. E.; CIFERRI, A. Natural and synthetic polyampholytes, 2<sup>a</sup> Functions and applications. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 28, p. 1869-1986, 2007.

LE BERRE, F.; MALMSTEN, M.; BLOMBERG, E. Interfacial properties of a model polyampholyte studied by surface force measurements, ESCA, and ellipsometry. **Langmuir**, v. 17, p. 699-704, 2001.

LINDSTROM, T.; GLAD-NORDMARK, G. J. Selective adsorption, flocculation, and fractionation of wood pulps with polyethylene oxide. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 94, n<sup>o</sup> 2, p. 404-411, 1983.

LINDSTRÖM, R.; WÅGBERG, L.; LARSSON, P. T. Formation of polyelectrolyte multilayers on fibres: Influence on wettability and fibre/fibre interaction. **J. Colloid and Interface Sci.**, v. 296, p. 396-408, 2006.

LOFTON, M. C.; MOORE, S.M.; HUBBE, M.A.; LEE, S.Y. Deposition of polyelectrolyte complexes as a mechanism for developing paper dry strength. **Tappi Journal**, v. 4, n<sup>o</sup> 9, p. 3-8, 2005.

MAHLTIG, B. W. H.; HARRATS, C.; MÜLLER-BUSCHBAUM, P.; JÉRÔME, R.; STAMM, M. Adsorption of polyampholyte copolymers at the solid/liquid interface: The influence of pH and salt on the adsorption behavior. **Phys. Chem, Chem. Phys.**, v. 1, p. 3853-3856, 1999.

MAHLTIG, B.; GOHY, J.-F.; JÉRÔME, R.; BELLMANN, C.; STAMM, M. Adsorption of block polyampholyte micelles in monolayers at the silicon water interface. **Colloid Polym Sci.**, v. 278, p. 502-508, 2000.

MAHLTIG, B.; JÉRÔME, R.; STAMM, M. Diblock polyampholytes at the silicon/water interface: Adsorption at various modified silicon substrates. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 3, p. 4371-4375, 2001.

MAIN, S.; SIMONSON, P. Retention aids for high-speed paper machines. **Tappi Journal**, v. 82, n° 4, p. 78-84, 1999.

MARTINS, M.; KILPP, S.; FREITAS, G.; ABDALLAH, M. Atendimento ao cliente e tendências de mercado para celulose de eucalipto. **O Papel**, v. 56, n° 7, p. 27-34, 1995.

MERTA, J. **Interactions between cationic starch and anionic surfactants**. 2001. 117p. Tese (Doutorado) - Department of Forest Products Technology, Helsinki University of Technology, Helsinki, FI, 2001.

MIRZA, S.; CONYNGHAM, M.; COVARRUBIAS, R. M. New advances in microparticle retention technologies. In: AFRICAN PULP AND PAPER WEEK, 2002, African. Disponível em: [http://www.tappsa.co.za/archive/APPW2002/Title/New\\_advances\\_in\\_microparticle\\_/new\\_advances\\_in\\_microparticle\\_.html](http://www.tappsa.co.za/archive/APPW2002/Title/New_advances_in_microparticle_/new_advances_in_microparticle_.html). Acesso em 06 jan. 2010.

MODIN; C.; STRANNE, A.-L.; FOSS, M.; DUCH, M.; JUSTESEN, J.; CHEVALLIER, J.; ANDERSEN, L. K.; HEMMERSAM, A.G.; PEDERSEN, F.S.; BESENBACHER; F. QCM-D studies of attachment and differential spreading of pre-osteoblastic cells on Ta and Cr surfaces. **Biomaterials**, v. 27, p. 1346-1354, 2006.

MOFFAT, J.; NOEL, T. R.; PARKER, R.; WELLNER, N.; RING, S. G. The environmental response and stability of pectin and poly-L-lysine multilayers. **Carbohydrate Polymers**, v. 70, p. 422-429, 2007.

MOFFETT, R. H. On-site production of a silk-based microparticulate retention and drainage aid. **Tappi Journal**, v. 77, n° 12, p. 133-138, 1994.

MUNRO, J. C.; FRANK, C. W. Polyacrylamide adsorption from aqueous solutions on gold and silver surfaces monitored by Quartz Crystal Microbalance. **Macromolecules**, v. 37, n° 3, p. 925-938, 2004.

NEIMO, L.; ANDERSSON, T. Internal sizing of paper. In: GULLICHSEN, J.; PAULAPURO, H. **Papermaking Chemistry**. Helsinki, Finland: FAPET Oy, 1999. Book 4 of Papermaking Science and Technology Series Books, cap. 7, p. 150- 203.

NIANWEI, Y. KEQIANG, C. Ultrasonically initiated emulsifier-free emulsion copolymerization of n-butyl acrylate and acrylamide. Part I: Polymerization mechanism Polymer. **Polymer**, v. 45, p. 3587-3594, 2004.

NISATO, G.; MUNCH, J. P.; CANDAU, S. J. Swelling, structure, and elasticity of polyampholyte hydrogels. **Langmuir**, v. 15, p. 4236-4244, 1999.

NISKANEN, K., KAJANTO, I.; PAKARINEN, P. Paper Structure. In: NISKANEN, K. **Paper Physics**. Helsinki, Finland: FAPET Oy, 1999. Book 16 of Papermaking Science and Technology Series Books, cap. 1, p. 13-53.

NORELL, M.; JOHANSSON, K.; PERSSON, M. Retention and Drainage. In: GULLICHSEN, J.; PAULAPURO, H. **Papermaking Chemistry**. Helsinki, Finland: FAPET Oy, 1999. Book 4 of Papermaking Science and Technology Series Books, cap.3, p. 42-81.

NOTLEY, S. M.; BIGGS, S.; CRAIG, V. S. J.; WÅGBERG, L. Adsorbed layer structure of a weak polyelectrolyte studied by colloidal probe microscopy and QCM-D as a function of pH and ionic strength. **Phys. Chem. Chem. Phys**, v. 6, p. 2379 – 2386, 2004.

NOTLEY, S. M.; ERIKSSON, M.; WÅGBERG, L. Viscoelastic and adhesive properties of adsorbed polyelectrolyte multilayers determined *in situ* with QCM-D and AFM measurements. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 292, p. 29–37, 2005.

NOTLEY, S. M.; PETTERSSON, B.; WÅGBERG, L. Direct measurement of attractive van der Waals' forces between regenerated cellulose surfaces in an aqueous environment. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n° 43, p. 13930-13931, 2004a.

OJALA, T. Chemical bonds in papermaking. In: GULLICHSEN, J.; PAULAPURO, H. **Papermaking Chemistry**. Helsinki, Finland: FAPET Oy, 1999. Book 4 of Papermaking Science and Technology Series Books, cap. 2, p. 18-41.

OJALA, T. Ripasa's wet end controls. **Automation**. v. 1, p. 12-15, 2006.

OKSANEN, T. B.; J. VIIKARI, L. The role of hemicelluloses in the hornification of bleached kraft pulps. **Holzforschung**, v. 51, n° 4, p. 355-360, 1997.

ONDARAL, S.; WÅGBERG, L.; ENARSSON, L.-E. The adsorption of hyperbranched polymers on silicon oxide surfaces. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 301, p. 32–39, 2006.

ÖSTERBERG, M. **On the interactions in cellulose systems: surface forces and adsorption**. 2000a. 63p. Tese (Doutorado) - Department of Chemistry, Surface Chemistry, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden. 2000a.

ÖSTERBERG, M. The effect of a cationic polyelectrolyte on the forces between two cellulose surfaces and between one cellulose and one mineral surface. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 229, p. 620-627, 2000b.

PAGE, D. A Theory for the Tensile Strength of Paper. **Tappi Journal**, v. 54, p. 674-681, 1969.

PANSHIN, A. J., ZEEUW, C. **Textbook of wood technology**. New York: McGraw-Hill, 1980. 772p.

PATRICKIOS, C. S.; SHARMA, L. R.; ARMES, S.P.; BILLIGHAMAND, N. C. Precipitation of a water-soluble ABC triblock methacrylic polyampholyte: Effects of time, pH, polymer concentration, salt type and concentration, and presence of a protein." **Langmuir**, v. 15, p. 1613-1620, 1999.

PRUSZYNSKI, P.; CARDOSO, X.; KAMLIN, B. Stabilization of performance of wet-end of paper machine: A chemist's approach. In: Appita Conference, 2002, Rotorua, New Zeland. **Anais...** Rotorua, New Zeland, 2002. Não paginado.

RABOCKAI, T. **Físico-Química de Superfícies**. Washington: OEA, 1979. 128p.

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

REBUZZI, F.; EVTUGUIN, D.V. About glucuronoxylan effect on the hornification of E. Globulus bleached pulps. In: INTERNATIONAL COLLOQUIUM ON EUCALYPTUS KRAFT PULP, 2007, Belo Horizonte. **Anais...** Belo Horizonte, 2007. Não paginado.

RODAHL, M.; KASEMO, B. Frequency and dissipation-factor responses to localized liquid deposits on a QCM electrode. **Sensors and Actuators A-Physical**, v. 54, n° 1-3, p. 448-456, 1996.

ROJAS, O. J.; CLAEISSON, P. M.; MULLER, D.; NEUMAN, R. D. The effect of salt concentration on adsorption of low-charge-density polyelectrolytes and interactions between polyelectrolyte-coated surfaces. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 205, p. 77-88, 1998.

ROJAS, O. J. Adsorption of polyelectrolytes on mica. In: HUBBARD, A. **Encyclopedia of Surface and Colloid Science**. New York: Marcel Dekker, 2002a. p.517-535.

ROJAS, O. J. **Química del papel**. Colômbia: Cargraphics, 2003. Série Competencias Laborales n° 3, 266p.

ROJAS, O. J.; ERNSTSSON, M.; NEUMAN, R.D.; CLAEISSON, P.M. Effect of polyelectrolyte charge density on the adsorption and desorption behavior on mica. **Langmuir**, v. 18, n° 5, p. 1604-1612, 2002b.

ROJAS, O. J.; HUBBE, M. A. The Dispersion Science of Papermaking. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 25, n° 6, p. 713-732, 2004.

ROJAS, O. J.; NEUMAN, R. D. Adsorption of polysaccharide wet-end additives in papermaking systems. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 155, p. 419-432, 1999.

ROJAS, O. J.; NEUMAN, R. D.; CLAEISSON, P. M. Desorption of low-charge-density polyelectrolyte adlayers in aqueous sodium n-dodecyl sulfate solution. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 237, p. 104-111, 2001.

RYDHOLM, A. S. **Pulping Processes**. New York: John Wiley & Sons, 1965. 1269p.

SAUERBREY, G. Z. The use of quartz oscillators for weighing thin layers and for microweighing. **Zeitschrift Fur Physik**, v. 155, n° 2, p. 206-222, 1959.

SCOTT, W. E. **Principles of Wet End Chemistry**. Atlanta: Tappi Press, 1996. 184p.

SEZAKI, T.; HUBBE, M.; HEITMANN, J. A.; ARGYROPOULOS, D. S.; WANG, X. Colloidal effects of acrylamide polyampholytes. Part 1. Electrokinetic behavior. **Colloids and Surfaces A Physicochem. Eng. Aspects**, v. 281, p. 74-81, 2006a.

SEZAKI, T.; HUBBE, M.; HEITMANN, J.A.; ARGYROPOULOS, D.S.; WANG, X.; WANG, X. Colloidal effects of acrylamide polyampholytes. Part 2: Adsorption onto cellulosic fibers. **Colloids and Surfaces A Physicochem. Eng. Aspects**, v. 289, p. 89-95, 2006b.

SHAW, D. J. **Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies**. São Paulo: Edgard Blücher e EDUSP, 1975. 185p.

SILVA, D. J.; OLIVEIRA, R.C.; COLODETTE, J.L.; GOMIDE, J. L. Impacto da qualidade da madeira na deslignificação, no branqueamento e nas propriedades físico-mecânicas da polpa Kraft de eucalipto. **O Papel**, v. 58, n° 2, p. 33 - 43, 1997.

SILVA, D. J., HUBBE, M. A., PARK, S. W., ROJAS, O. J. Adsorption and viscoelastic properties of polyampholytes monitored by QCM-D. In: CONGRESO IBEROAMERICANO DE INVESTIGACION EN CELULOSA Y PAPEL, 5., 2008a, Guadalajara, Jalisco. Guadalajara, 2008a. CD-ROM

SILVA, D. J., YAMAGUCHI, T., SONG, J., HUBBE, M. A., PARK, S. W., ROJAS, O. J. Adsorbed polyampholyte swelling ability and its effect on paper strength. In: PULP AND PAPER INTERNATIONAL CONGRESS & EXHIBITION, 41., 2008b, Sao Paulo. São Paulo, 2008b. CD-ROM.

SILVA, D. J., ROJAS, O. J., PARK, S. W., HUBBE, M. A. (2009b). Evaluation of adsorbed polyampholyte layers by using quartz crystal microbalance. In: International Symposium on Process Systems Engineering, PSE2009, 10., 2009, Salvador, BA. **Anais...** Salvador, BA, 2009. p.1929-1934.

SJÖSTROM, E. **Wood Chemistry. Fundamentals and Applications**. San Diego: Academic Press, 1993. 293p.

SMOOK, G. A. **Handbook for pulp & paper technologists**. Atlanta: Tappi Press, 1987. 419p.

SOLBERG, D.; WÅGGERG, L. Adsorption and flocculation behavior of cationic polyacrylamide and colloidal silica. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 219, p. 161-172, 2003.

SONG, J.; WANG, Y., HUBBE, M.; ROJAS, O.; SULIC, N.R.; SEZAKI, T. Charge and the dry-strength performance of polyampholytes. Part 1. Handsheet properties and polymer solution viscosity. **Journal of pulp and paper science**, v. 32, n° 3, p. 156-162, 2006.

SONG, J. **Adsorption of Amphoteric and Nonionic Polymers on Organic Thin Films**. 2008. 225p. Tese (Doutorado) - Wood and Paper Science, North Carolina State University, Raleigh, NC, 2008.

SONG, J.; YAMAGUSHI, T.; SILVA, D. J.; HUBBE, M. A.; ROJAS, O. J. Effect of charge asymmetry on adsorption and phase separation of polyampholytes on silica



and cellulose surfaces. **Journal Physical Chemistry B**, v. 114, n° 2, p. 719-727, 2010.

STÉN, M. Introduction to papermaking. In: GULLICHSEN, J.; PAULAPURO, H. **Papermaking Chemistry**. Helsinki, Finland: FAPET Oy, 1999. Book 4 of Papermaking Science and Technology Series Books, cap. 1, p. 12-17.

SWANSON, J. W. **Colloid Chemistry of Papermaking Materials**. Atlanta: Tappi Press, 2003. 278p.

TAMMELIN, T.; MERTA, J.; JOHANSSON, L.-S.; STENIUS, P. Viscoelastic properties of cationic starch adsorbed on quartz studied by QCM-D. **Langmuir**, v. 20, n° 25, p. 10900-10909, 2004.

TAMMELIN, T.; SAARINEN, T.; ÖSTERBERG, M.; LAINE, J. Preparation of Langmuir/Blodgett-cellulose surfaces by using horizontal dipping procedure. Application for polyelectrolyte adsorption studies performed with QCM-D. **Cellulose**, v. 13, p. 519–535, 2006.

TRAN, Y.; PERRIN, P.; DEROO, S.; LAFUMA, F. Adsorption of randomly annealed polyampholytes at the silica-water interface. **Langmuir**, v. 22, p. 7543-7551, 2006.

UESAKA, T.; RETULAINEN, E.; PAAVILAINEN, L.; MARK, R. E.; KELLEY, S. Structural parameters: Fiber, bonds, and paper. In: MARK, R. E.; HABEGER JR., C. C.; BORCH, J.; LYNE, M.B. **Handbook of physical test of paper**. v.2, p. 873-900. 2007.

van de VEN, T. G. M. Association-induced polymer bridging by poly(ethylene oxide)-cofactor flocculation systems. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 114-115, p. 147-157, 2005.

VELHO, J. L. **Mineral fillers for paper why, what, how**. Tomar: TECNICELPA, 2003. TECNICELPA Technical books. 206p.

VOGT, B. D.; LIN, E. K.; WU, W.-L.; WHITE, C. C. Effect of film thickness on the validity of the Sauerbrey Equation for hydrated polyelectrolyte films. **J. Phys. Chem. B**, v. 108, p. 12685-12690, 2004.

VOINOVA, M. V.; RODAHL, M.; JONSON, M.; KASEMO, B. Viscoelastic acoustic response of layered polymer films at fluid-solid interfaces: Continuum mechanics approach. **Physica Scripta**, v. 59, n° 5, p. 391-396, 1999.

WÅGBERG, L.; ÅSELL, I. The action of cationic polymers in the fixation of dissolved and colloidal substances. Part 2. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 104, p. 169-184, 1995.

WÅGBERG, L.; BJORKLUND, M.; ÅSELL, I.; SWERIN, A. On the mechanism of flocculation by microparticle retention-aid systems. **Tappi Journal**, v. 79, n° 6, p. 157-164, 1996.

WÅGBERG, L.; FORSBERG, S.; JOHANSSON, A.; JUNTTI, P. Engineering of fibre surface properties by application of the polyelectrolyte multilayer concept. Part I:

Modification of Paper Strength. **Journal of Pulp and Paper Science**, v. 28, n° 7, p. 222-228, 2002.

WANG, Y. **Colloidal Behavior of Polyampholytes**. 2006a. 107p. Dissertação (Mestrado) - Wood and Paper Science, North Carolina State University, Raleigh, NC, 2006a.

WANG, Y.; HUBBE, M.; SESAKI, T.; WANG, X.; ROJAS, O. J.; ARGYROPOULOS, D. S. The role of polyampholyte charge density on its interactions with cellulose. **Nordic Pulp & Paper Research Journal**, v. 21, n° 5, p. 158-165, 2006b.

WANG, Y.; HUBBE, M.; ROJAS, O. J.; ARGYROPOULOS, D. S.; WANG, X.; SEZAKI, T. Charge and the dry-strength performance of polyampholytes. Part 3: Streaming potential analysis. **Colloids and Surfaces A Physicochem. Eng. Aspects**, v. 301, p. 33-40, 2007.

WEBB, L. J. Química da Parte úmida – Wet end chemistry for papermakers. In: CONGRESSO ANNUAL DE CELULOSE E PAPEL, 34., São Paulo, 2001. São Paulo, v.1, n° 5, p.3-54. (2001).

WEN, S.; STEVENSON, W. T. K. Synthetic pH sensitive polyampholyte hydrogels: A preliminary study. **Colloid & Polymer Science**, v. 271, p. 38-49, 1993.

Whitakeroil Oil Company. United States. Itaconic Acid - Material Safety Data Sheet. Disponível em: <<http://www.whitakeroil.com/product-details/items/485.html>>. Acesso em: 21 dez. 2008.

WILLIAMS, R. A. Characterization of process dispersions. In: WILLIAMS, R. A. **Colloid and Surface Engineering: Applications in the process industries**. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1992. p. 3-54.

XIAO, H.; PELTON, R.; HAMIELEC, A. Novel retention aids for mechanical pulps. **Tappi Journal**, v. 79, n° 4, p. 129-135, 1996.

XU, S.; CAO, L.; WU, R.; WANG, J. Salt and pH responsive property of a starch-based amphoteric superabsorbent hydrogel with quaternary ammonium and carboxyl groups (II). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 101, p. 1995–1999, 2006.

YAMAGUCHI, T., SILVA, D. J., HUBBE, M. A., ROJAS, O. J. The effect of cationic additives on the adsorption of polyampholyte on cellulose. In: ACS COLLOID AND SURFACE SCIENCE SYMPOSIUM, 82., 2008, Raleigh, NC. **Abstracts**. Raleigh, 2008. Res. 252.

YOON, S.-Y.; DENG, Y. Flocculation and reflocculation of clay suspension by different polymer systems under turbulent conditions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 278, p. 139-145, 2004.

ZHAO, Y.; CHEN, W.; YANG, Y.; YANG, X.; XU, H. Swelling behavior of ionically cross-linked polyampholytic hydrogels in varied salt solutions. **Colloid Polym Sci**, v. 285, p. 1395–1400, 2007.

ZHANG, D. **Characterization and enhancement of carboxyl groups in softwood kraft pulps during oxygen delignification**. 2006. 250p. Tese (Doutorado) - School of Chemical & Biomolecular Engineering, Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA, 2006.

ZHANG, H.; KANNANGARA, D.; HILDE, M. The role of vapour deposition in the hydrophobization treatment of cellulose fibres using alkyl ketene dimers and alkenyl succinic acid anhydrides. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 297, p. 203-210, 2007.

ZHENG, Z.; MCDONALD, J.; KHILLAN, R. Layer-by-Layer nanocoating of lignocellulose fibers for enhanced paper properties. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 6, p. 624-632, 2006.

## APÊNDICES

### APÊNDICE A – RESULTADOS REFERENTES AO CAPÍTULO 3

Tabela A 1 - Análise de fibras em *Kajaani*

	Comprimento, mm	Largura, µm	Diâmetro do lúmen, µm	Espessura da parede celular, µm	# de fibras/g, 10 <sup>6</sup>	Coarseness, mg/100m
1	0,77	16,67	11,81	2,26	24,3	6,2
2	0,77	16,68	11,98	2,35	24,35	6,4
3	0,78	16,76	12,07	2,36	24,83	6,5
4	-	16,80	12,17	2,47	25,02	6,5
<b>Média</b>	<b>0,77</b>	<b>16,73</b>	<b>12,01</b>	<b>2,36</b>	<b>24,63</b>	<b>6,4</b>
DP	0,003	0,06	0,15	0,09	0,35	0,001
CV, %	0,33	1,42	1,26	3,72	1,42	1,961

Tabela A 2 - Teor de finos determinado pelo Jarro de Britt

	Teor de finos, %
1	15,11
2	15,55
3	15,85
<b>Média</b>	<b>15,5</b>
Desvio padrão	0,30
CV,%	1,94

Tabela A 3 – Resultados de retenção

Lixo aniônico, kg/t	Demanda catiônica, mEq/L	Turbidez, NTU
0.5	10.65	13
0.5	11.82	11.65
0.75	8.45	10.5
1.25	5.65	3.975
1.25	4.25	4.75
1.5	2.3	3.79
1.5	0.4	5.25
1.75	2.7	7
2	-3.1	10.175
2.5	2.3	18.6

Tabela A 4 – Resultados de drenagem

Dos. coagulante, kg/t	Volume, mL	Tempo, s	Velocidade de escoamento, mL/s	Turbidez, NTU
0.5	124	10.06	12.33	11.6
0.5	128	10.51	12.18	11.7
1.25	136	9.47	14.36	3.1
1.25	132	9.31	14.85	4.85
1.5	138	9.43	14.63	3
1.5	146	9.65	15.13	4.58
2	133	9.62	13.83	10.25
2	132	9.69	13.62	10.1
2.5	127	9.4	13.5	18.6

Tabela A 5 - Efeito de forças de cisalhamento na retenção de partículas

	Demanda catiônica, mEq/L	Turbidez, NTU
450 rpm	10,65	13,0
	11,82	11,65
<b>Média</b>	<b>11,24</b>	<b>12,34</b>
<b>DP</b>	<b>0.827</b>	<b>0.955</b>
900 rpm	7,5	37,4
	8,0	36,2
<b>Média</b>	<b>7.75</b>	<b>36.8</b>
<b>DP</b>	<b>0.354</b>	<b>0.849</b>

APENDICE B – RESULTADOS REFERENTES AO CAPÍTULO 5

Tabela B 1 - Efeito da dosagem de polianfótero no comprimento de autorruptura

	Dosagem, %		
	0,0	0,29	0,59
	0.991	1.717	2.012
	1.069	1.762	1.923
	1.043	1.685	1.957
	0.959	1.520	2.055
	0.904	1.615	2.005
	0.994	1.634	2.017
	0.981	1.590	1.948
	0.965	1.599	2.077
	1.040	1.637	2.070
	0.929	1.723	2.140
	1.000	1.622	2.058
	1.069	1.748	2.234
	1.069	1.666	2.152
	1.010	1.703	2.158
	1.023	1.717	2.122
<b>Média</b>	<b>1.003</b>	<b>1.662</b>	<b>2.062</b>
<b>Desvio padrão</b>	<b>0.05</b>	<b>0.067</b>	<b>0.088</b>

Tabela B 2 – Efeito da dosagem de polianfótero no Scott Bond (ligações interfibras)

	Dosagem, %		
	0,0	0,29	0,59
	25.2	44.1	56.7
	23.1	44.1	60.9
	29.4	42.0	67.2
	27.3	46.2	71.5
	31.5	54.6	67.2
	29.4	54.6	71.5
<b>Média</b>	<b>27.67004</b>	<b>47.6345</b>	<b>65.84769</b>
<b>Desvio padrão</b>	<b>3.093357</b>	<b>5.586519</b>	<b>5.89426</b>

Tabela B 3 – Efeito do pH no índice de tração do papel

	pH			
	4,3	6,5	7,3	8,5
	12.23	13.59	14.59	11.51
	12.59	13.15	14.75	10.98
	12.51	13.23	15.00	10.86
	12.11	12.88	15.12	10.86
	11.66	13.34	14.82	11.11
		13.53		11.51
		13.77		
<b>Média</b>	<b>12.22</b>	<b>13.35</b>	<b>14.86</b>	<b>11.14</b>
<b>Desvio padrão</b>	<b>0.3704</b>	<b>0.2786</b>	<b>0.2111</b>	<b>0.3031</b>

Tabela B 4 – Efeito da força iônica no índice de tração do papel

	Força iônica, $\mu\text{S}/\text{cm}$		
	700	1200	10000
	12.49	12.23	11.96
	11.67	12.59	12.91
	12.57	12.51	11.67
	12.44	12.11	13.40
	11.94	11.66	13.08
	11.67		11.82
	11.92		13.60
<b>Média</b>	<b>12.10</b>	<b>12.22</b>	<b>12.63</b>
<b>Desvio padrão</b>	<b>0.3926</b>	<b>0.3704</b>	<b>0.7994</b>



Tabela B 5 – Efeito do pH e da força iônica na turbidez da solução de polianfótero

Força iônica, mM NaCl									
0.1		1		10		100		1000	
pH	Turbidez, NTU	pH	Turbidez, NTU	pH	Turbidez, NTU	pH	Turbidez, NTU	pH	Turbidez, NTU
3.59	0.13	3.42	0.09	3.41	0.15	3.46	0.23	3.4	0.35
3.8	0.08	3.64	0.09	3.84	0.18	3.68	0.24	3.55	0.42
4.06	0.12	3.85	0.11	4.32	0.26	3.98	0.33	3.87	0.41
4.45	0.16	4.06	0.16	5.11	0.33	4.49	0.38	4.44	0.39
4.86	0.17	4.73	0.2	5.6	0.5	4.73	0.43	4.62	0.39
5.25	0.27	5.44	0.3	5.73	0.64	5.16	0.46	4.95	0.39
5.52	0.3	5.56	0.38	5.87	0.88	5.71	0.62	5.3	0.38
5.93	0.99	5.67	0.41	5.99	1.46	5.79	0.67	5.58	0.42
6.27	5.18	5.79	0.59	6.1	2.89	5.85	0.78	5.81	0.4
6.51	8.42	5.9	1.14	6.23	7.69	5.96	0.74	6.07	0.38
6.76	32.9	6.0	1.71	6.34	16.49	6.02	0.76	6.28	0.35
6.98	19.6	6.06	2.52	6.41	19.36	6.07	0.82	6.57	0.37
7.27	6.97	6.16	3.96	6.47	14.37	6.17	0.69	6.92	0.4
7.47	4.46	6.26	5.69	6.55	10.42	6.28	0.61	7.52	0.39
7.71	4.03	6.34	6.43	6.61	6.76	6.36	0.62	7.96	0.46
7.95	3.49	6.41	7.91	6.7	2.74	6.51	0.5	8.44	0.39
8.19	6.15	6.47	10.85	6.77	1.87	6.61	0.46	8.81	0.42
8.3	6.11	6.53	14.9	6.86	1.74	6.71	0.44	9.22	0.52
8.38	6.0	6.65	22.2	7.16	1.9	7.03	0.41	9.55	0.39
8.57	2.69	6.76	33.4	7.39	1.73	7.38	0.38	10.0	0.33
8.68	1.11	6.93	13.4	7.6	1.46	7.66	0.33		
8.79	0.5	7.13	7.07	7.8	1.34	8.07	0.36		
8.94	0.22	7.35	5.54	7.87	0.44	8.51	0.67		
9.22	0.19	7.53	5.06	8.13	0.62	8.78	0.5		
9.55	0.23	7.79	4.76	8.27	3.01	8.99	0.5		
9.84	0.2	7.95	4.21	8.31	2.8	9.15	0.37		
10.1	0.25	8.18	3.4	8.47	6.61	9.4	0.35		
		8.36	6.73	8.51	5.3	9.74	0.25		
		8.43	3.39	8.58	2.53	10.0	0.28		
		8.47	1.63	8.77	0.7	6.0			
		8.55	0.83	8.93	0.51				
		8.7	0.53	9.16	0.37				
		9.05	0.43	9.59	0.26				
		9.56	0.19	9.89	0.31				
		9.89	0.5	10.05	0.2				
		10.1	0.33						

Tabela B 6 – Diâmetro hidrodinâmico, desvio padrão e índice de polidispersidade de partículas de polianfóteros para os ângulos de 30,2; 62,2 e 90 em valores de pH 4,3 e 5,35 e 10 mM de [NaCl]

pH	Ângulo, °	<sup>1</sup> d <sub>h</sub> , nm	<sup>2</sup> DP <sub>1</sub> , nm	<sup>4</sup> PI	pH	Ângulo, °	d <sub>h</sub> , nm	DP <sub>1</sub> , nm	PI
<b>4.3</b>	30.2	555.4	243.1	0.819	<b>5.35</b>	30.2	621.3	271.8	0.816
		576.3	253.4	0.852			756.4	332.4	0.849
		618.1	271.8	0.853			-	-	-
		626.7	274.4	0.823			-	-	-
		533.5	230.2	0.73			-	-	-
<b>Média</b>		<b>582.0</b>	-	-	<b>Média</b>		<b>688.9</b>	-	-
<b><sup>3</sup>DP<sub>2</sub></b>		<b>40.0</b>	-	-	<b>DP<sub>2</sub></b>		<b>67.6</b>	-	-
	62.6	180.3	78	0.742		62,6	159.6	68.1	0.67
		171	73.5	0.709			158	67.4	0.67
		154.1	66.3	0.712			-	-	-
		175.1	75.4	0.721			-	-	-
		173.3	75.3	0.769			-	-	-
<b>Média</b>		<b>170.8</b>	-	-	<b>Média</b>		<b>158.8</b>	-	-
<b>DP<sub>2</sub></b>		<b>9.9</b>	-	-	<b>DP<sub>2</sub></b>		<b>0.8</b>	-	-
	90	81.2	38.7	2.53		90	92.8	42.8	1.412
		85.6	40.3	1.956			91.8	42.8	1.666
		87.4	40.5	1.505			-	-	-
		82.8	39.4	2.48			-	-	-
<b>Média</b>		<b>84.3</b>	-	-	<b>Média</b>		<b>92.3</b>	-	-
<b>DP<sub>2</sub></b>		<b>2.8</b>	-	-	<b>DP<sub>2</sub></b>		<b>0.5</b>	-	-

<sup>1</sup>Diâmetro hidrodinâmico; <sup>2</sup>Desvio padrão em relação à média na corrida; <sup>3</sup>Desvio padrão da média do tamanho de partícula de todas as corridas; <sup>4</sup>Índice de polidispersidade das partículas na corrida.

Tabela B 7 - Diâmetro hidrodinâmico, desvio padrão e índice de polidispersidade de partículas de polianfóteros para os ângulos de 30,2; 62,2 e 90 em valores de pH 6,53 e 7,24 e 10 mM de [NaCl]

pH	Ângulo, °	<sup>1</sup> d <sub>h</sub> , nm	<sup>2</sup> DP <sub>1</sub> , nm	<sup>4</sup> PI	pH	Ângulo, °	d <sub>h</sub> , nm	DP <sub>1</sub> , nm	PI
<b>6.53</b>	30.2	605.5	248.7	0.519	<b>7.24</b>	30.2	1805.3	615.8	0.218
		579.4	240.8	0.559			1847.5	651.7	0.248
<b>Média</b>		<b>592.45</b>	-	-	<b>Média</b>		<b>1826.4</b>	-	-
<b><sup>3</sup>DP<sub>2</sub></b>		<b>13.05</b>	-	-	<b>DP<sub>2</sub></b>		<b>21.1</b>	-	-
62,6	62,6	280.7	100.9	0.269	62,6	62,6	2185.4	881.3	0.465
		297.3	102.9	0.23			2237.1	909.1	0.486
<b>Média</b>		<b>289</b>	-	-	<b>Média</b>		<b>2211.25</b>	-	-
<b>DP<sub>2</sub></b>		<b>8.3</b>	-	-	<b>DP<sub>2</sub></b>		<b>25.85</b>	-	-
90	90	232	86.4	0.311	90	90	1981.8	727.1	0.293
		250.5	87.8	0.241			1795.2	766.7	0.674
<b>Média</b>		<b>241.25</b>	-	-	<b>Média</b>		<b>1888.5</b>	-	-
<b>DP<sub>2</sub></b>		<b>9.25</b>	-	-	<b>DP<sub>2</sub></b>		<b>93.3</b>	-	-

<sup>1</sup>Diâmetro hidrodinâmico; <sup>2</sup>Desvio padrão em relação à média na corrida; <sup>3</sup>Desvio padrão da média do tamanho de partícula de todas as corridas; <sup>4</sup>Índice de polidispersidade das partículas na corrida.

Tabela B 8 - Diâmetro hidrodinâmico, desvio padrão e índice de polidispersidade de partículas de polianfóteros para os ângulos de 30,2; 62,2 e 90 em valores de pH 8,48 e 9,31 e 10 mM de [NaCl]

pH	Ângulo, °	<sup>1</sup> d <sub>h</sub> , nm	<sup>2</sup> DP <sub>1</sub> , nm	<sup>4</sup> PI	pH	Ângulo, °	d <sub>h</sub> , nm	DP <sub>1</sub> , nm	PI
<b>8.48</b>	30.2	620.4	230.9	0.211	<b>9.31</b>	30.2	716.3	314.2	0.837
		767.6	245	0.172			733.3	321.7	0.837
<b>Média</b>		<b>694</b>	-	-	<b>Média</b>		<b>724.8</b>	-	-
<b><sup>3</sup>DP<sub>2</sub></b>		<b>73.6</b>	-	-	<b>DP<sub>2</sub></b>		<b>8.5</b>	-	-
62,6	62,6	590.9	199.3	0.209	62,6	62,6	169.9	72.6	0.326
		864.8	283.6	0.189			167.6	72	0.98
<b>Média</b>		<b>727.85</b>	-	-	<b>Média</b>		<b>168.75</b>	-	-
<b>DP<sub>2</sub></b>		<b>136.95</b>	-	-	<b>DP<sub>2</sub></b>		<b>1.15</b>	-	-
90	90	626.1	146	0.07	90	90	116.3	43.8	0.326
		902.2	182.2	0.049			101.1	45.1	0.98
<b>Média</b>		<b>764.15</b>	-	-	<b>Média</b>		<b>108.7</b>	-	-
<b>DP<sub>2</sub></b>		<b>138.05</b>	-	-	<b>DP<sub>2</sub></b>		<b>7.6</b>	-	-

<sup>1</sup>Diâmetro hidrodinâmico; <sup>2</sup>Desvio padrão em relação à média na corrida; <sup>3</sup>Desvio padrão da média do tamanho de partícula de todas as corridas; <sup>4</sup>Índice de polidispersidade das partículas na corrida.

Tabela B 9 - Diâmetro hidrodinâmico, desvio padrão e índice de polidispersidade de partículas de polianfóteros para os ângulos de 30,2; 62,2 e 90 em valores de força iônica de 0,1 e 1 mM de [NaCl] e pH fixo de 4,3

[NaCl], mM	Ângulo, °	<sup>1</sup> d <sub>h</sub> , nm	<sup>2</sup> DP <sub>1</sub> , nm	<sup>4</sup> PI	[NaCl], mM	Ângulo, °	d <sub>h</sub> , nm	DP <sub>1</sub> , nm	PI
<b>0.10</b>	30.2	718.90	319.90	0.95	<b>1.00</b>	30.2	687.60	305.70	0.94
		503.00	223.10	0.92			551.60	244.30	0.91
		-	-	-			609.10	270.10	0.92
<b>Média</b>		<b>610.95</b>	-	-	<b>Média</b>		<b>616.10</b>	-	-
<b><sup>3</sup>DP<sub>2</sub></b>		<b>152.66</b>	-	-	<b>DP<sub>2</sub></b>		<b>68.27</b>	-	-
	62.2	147.80	65.40	0.91		62.6	136.60	60.00	0.84
		126.20	55.60	0.87			128.70	56.50	0.85
		159.10	70.60	0.93			149.60	66.10	0.89
<b>Média</b>		<b>144.37</b>	-	-	<b>Média</b>		<b>138.30</b>	-	-
<b>DP<sub>2</sub></b>		<b>16.72</b>	-	-	<b>DP<sub>2</sub></b>		<b>10.55</b>	-	-
	90	18.30	9.00	7.49		90	-	-	-
		17.30	8.50	5.17			-	-	-
<b>Média</b>		<b>17.80</b>	-	-	<b>Média</b>		-	-	-
<b>DP<sub>2</sub></b>		<b>0.71</b>	-	-	<b>DP<sub>2</sub></b>		-	-	-

<sup>1</sup>Diâmetro hidrodinâmico; <sup>2</sup>Desvio padrão em relação à média na corrida; <sup>3</sup>Desvio padrão da média do tamanho de partícula de todas as corridas; <sup>4</sup>Índice de polidispersidade das partículas na corrida.

Tabela B 10 - Diâmetro hidrodinâmico, desvio padrão e índice de polidispersidade de partículas de polianfóteros para os ângulos de 30,2; 62,2 e 90 em valores de força iônica de 100 e 1000 mM de [NaCl] e pH fixo de 4,3

[NaCl], mM	Ângulo, °	<sup>1</sup> d <sub>h</sub> , nm	<sup>2</sup> DP <sub>1</sub> , nm	<sup>4</sup> PI	[NaCl], mM	Ângulo, °	d <sub>h</sub> , nm	DP <sub>1</sub> , nm	PI
<b>100</b>	30.2	578.00	253.60	0.84	<b>1000</b>	30.2	1063.50	467.30	0.85
		603.50	263.80	0.81			842.80	366.00	0.77
		604.50	265.30	0.84			839.80	367.60	0.82
		-	-	-			911.80	399.30	0.82
		-	-	-			-	-	-
<b>Média</b>		<b>595.33</b>	-	-	<b>Média</b>		<b>914.48</b>	-	-
<b><sup>3</sup>DP<sub>2</sub></b>		<b>15.02</b>	-	-	<b><sup>3</sup>DP<sub>2</sub></b>		<b>104.77</b>	-	-
	62.60	155.20	66.50	0.85		62.6	233.50	101.60	0.78
		149.60	63.90	0.77			199.40	86.20	0.74
		145.50	62.40	0.82			202.90	88.40	0.79
		-	-	-			259.50	113.70	0.83
		-	-	-			-	-	-
<b>Média</b>		<b>150.10</b>	-	-	<b>Média</b>		<b>223.83</b>	-	-
<b>DP<sub>2</sub></b>		<b>4.87</b>	-	-	<b>DP<sub>2</sub></b>		<b>28.29</b>	-	-
	90	96.00	44.80	1.70		90	109.20	50.60	1.52
		89.40	39.30	0.84			125.70	57.80	1.36
		96.10	24.40	0.09			100.90	47.10	1.70
		-	-	-			111.00	50.20	1.07
		-	-	-			-	-	-
<b>Média</b>		<b>93.83</b>	-	-	<b>Média</b>		<b>111.70</b>	-	-
<b>DP<sub>2</sub></b>		<b>3.84</b>	-	-	<b>DP<sub>2</sub></b>		<b>10.32</b>	-	-

<sup>1</sup>Diâmetro hidrodinâmico; <sup>2</sup>Desvio padrão em relação à média na corrida; <sup>3</sup>Desvio padrão da média do tamanho de partícula de todas as corridas; <sup>4</sup>Índice de polidispersidade das partículas na corrida.

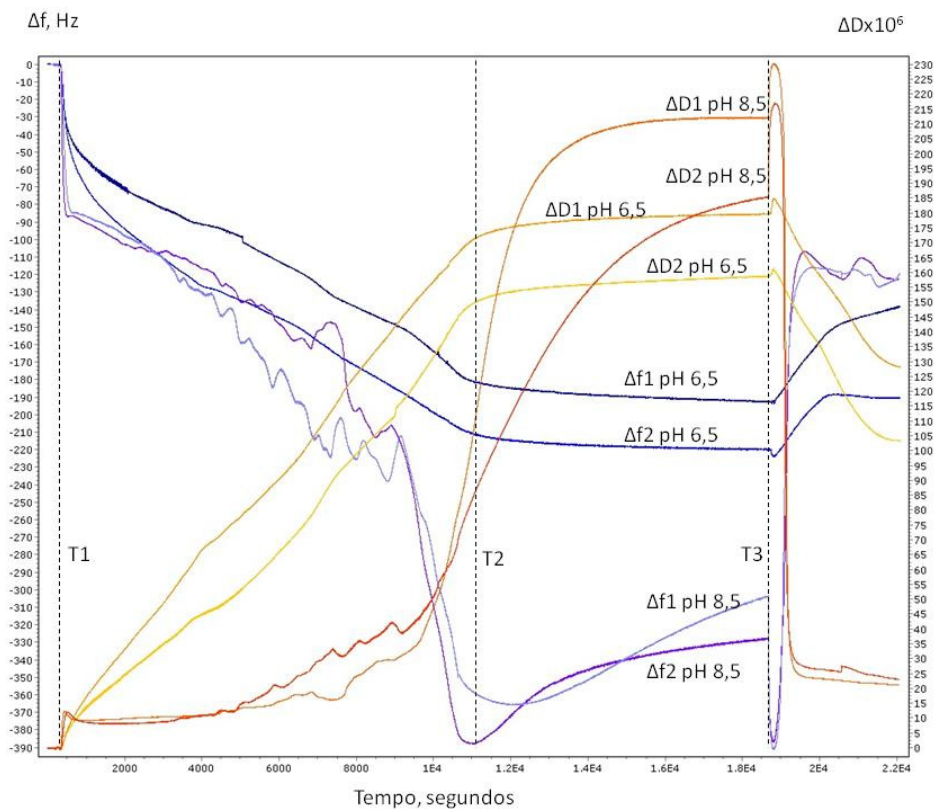


Figura B 1 - Variações de frequência e de dissipação de energia em função do tempo devido à adsorção do polianfótero. Condições: superfície de sílica, 10 mM NaCl, pH 4,3, temperatura 25°C e 168 mg/L [PANf]. Legenda: T1 corresponde ao início da dosagem do polianfótero; T2 corresponde ao final da dosagem do polianfótero; T3 corresponde ao início da lavagem com meio de despesão sem polianfótero;  $\Delta f$  corresponde a variação de frequência e  $\Delta D$  corresponde à variação de dissipação de energia.

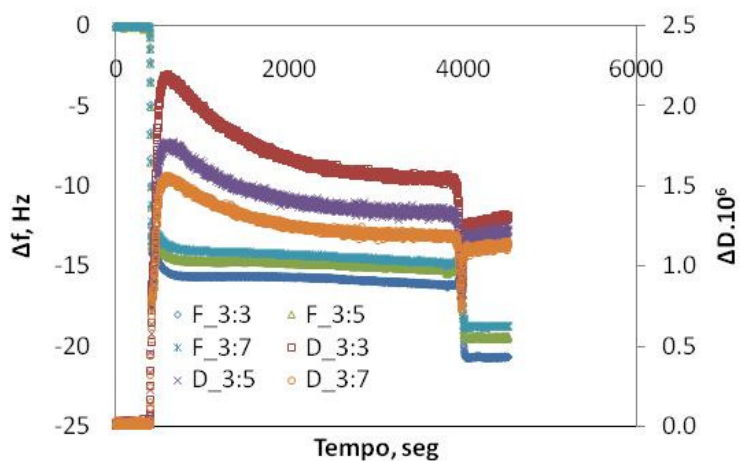


Figura B 2 - Variações de frequência e de dissipação de energia em função do tempo devido à adsorção do polianfótero. Condições: superfície de celulose, 0,1 mM [NaCl], pH 4,3, temperatura 25°C e 168 mg/L [PANf].

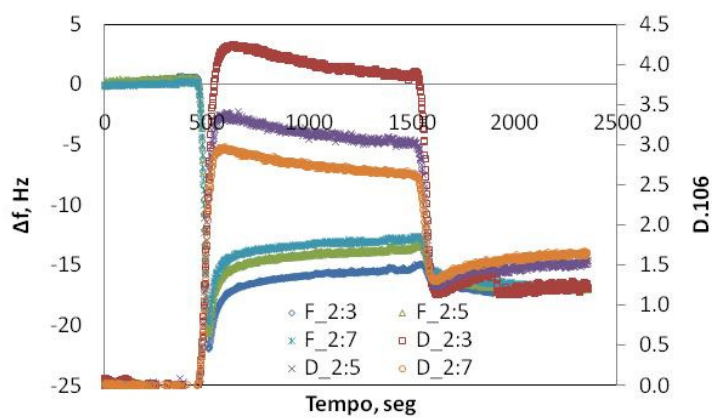


Figura B 3 - Variações de frequência e de dissipação de energia em função do tempo devido à adsorção do polianfótero. Condições: superfície de celulose, 1 mM [NaCl], pH 4,3, temperatura 25°C e 168 mg/L [PANf].

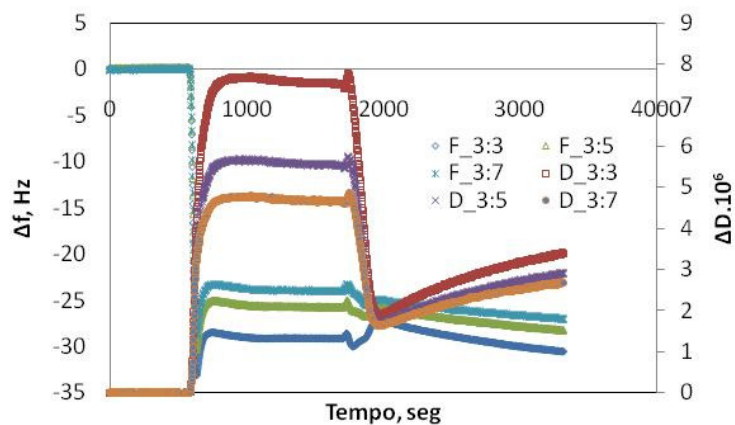


Figura B 4 - Variações de frequência e de dissipação de energia em função do tempo devido à adsorção do polianfótero. Condições: superfície de celulose, 10 mM [NaCl], pH 4,3, temperatura 25°C e 168 mg/L [PANf].

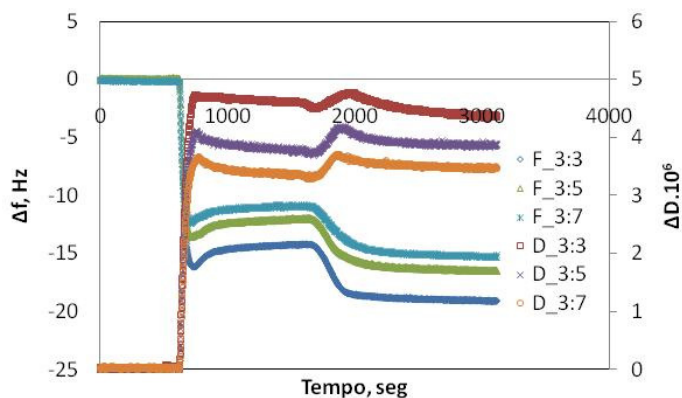


Figura B 5 - Variações de frequência e de dissipação de energia em função do tempo devido à adsorção do polianfótero. Condições: superfície de celulose, 100 mM [NaCl], pH 4,3, temperatura 25°C e 168 mg/L [PANf].



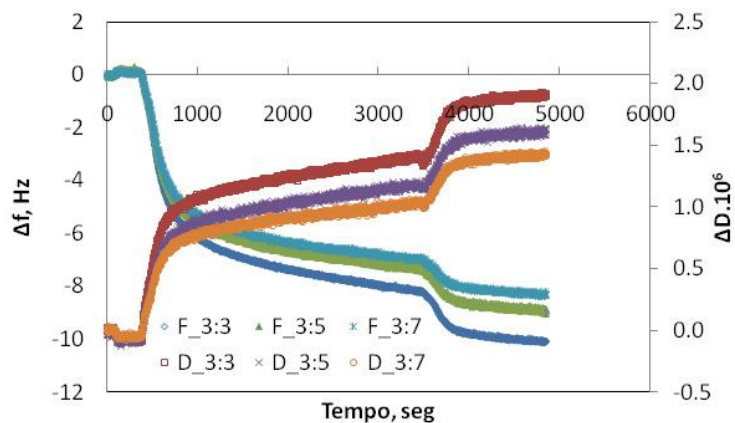


Figura B 6 - Variações de frequência e de dissipação de energia em função do tempo devido à adsorção do polianfótero. Condições: superfície de celulose, 1000 mM [NaCl], pH 4,3, temperatura 25°C e 168 mg/L [PAnf].

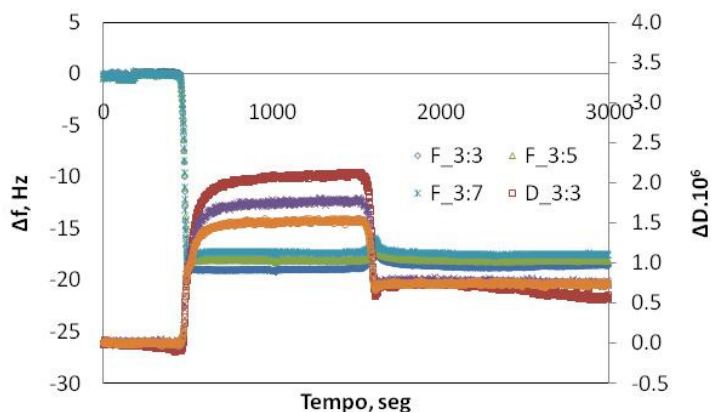


Figura B 7 - Variações de frequência e de dissipação de energia em função do tempo devido à adsorção do polianfótero. Condições: superfície de sílica, 0,1 mM [NaCl], pH 4,3, temperatura 25°C e 168 mg/L [PAnf].

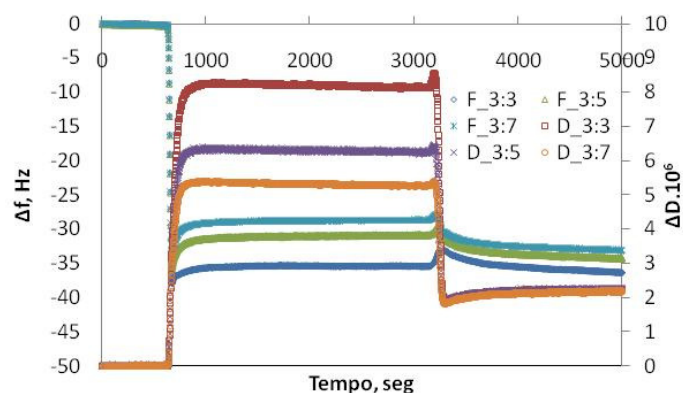


Figura B 8 - Variações de frequência e de dissipação de energia em função do tempo devido à adsorção do polianfótero. Condições: superfície de sílica, 1 mM [NaCl], pH 4,3, temperatura 25 °C e 168 mg/L [PAnf].

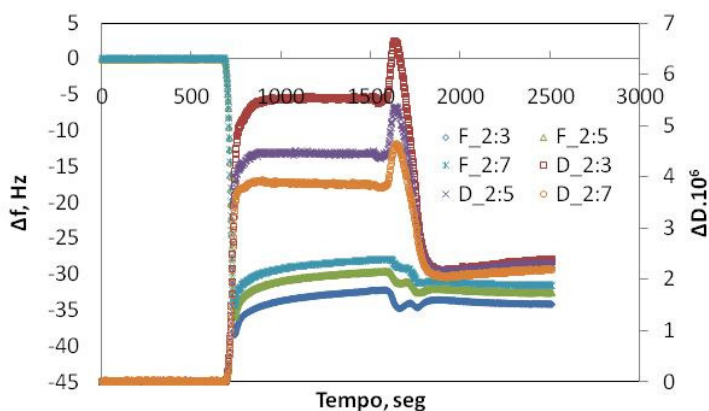


Figura B 9 - Variações de frequência e de dissipação de energia em função do tempo devido à adsorção do polianfótero. Condições: superfície de sílica, 10 mM [NaCl], pH 4,3, temperatura 25 °C e 168 mg/L [PAnf].

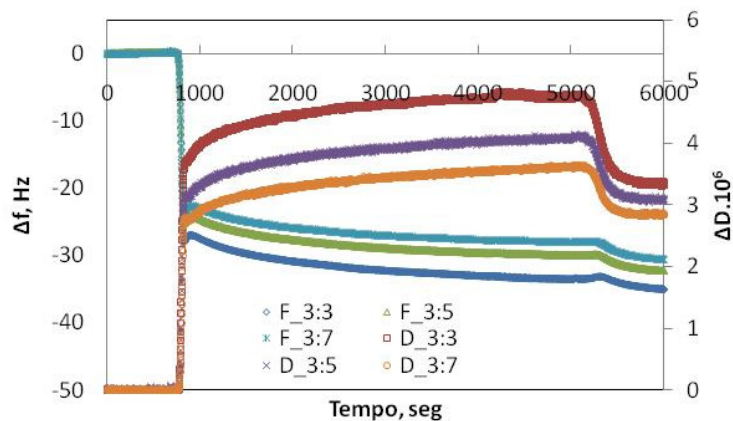


Figura B 10 - Variações de frequência e de dissipação de energia em função do tempo devido à adsorção do polianfótero. Condições: superfície de sílica, 100 mM [NaCl], pH 4,3, temperatura 25°C e 168 mg/L [PAnf].

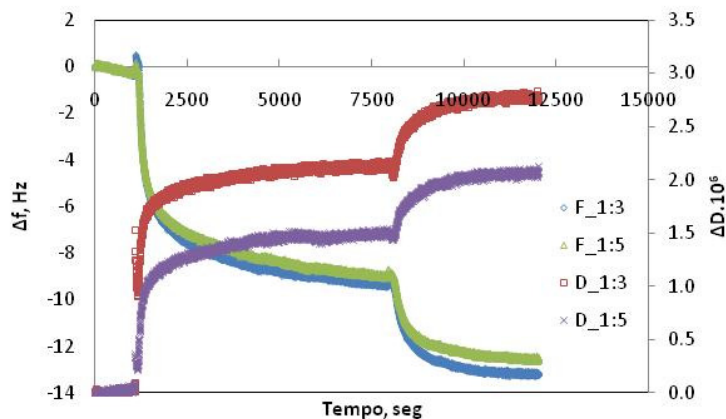


Figura B 11 - Variações de frequência e de dissipação de energia em função do tempo devido à adsorção do polianfótero. Condições: superfície de sílica, 1000 mM [NaCl], pH 4,3, temperatura 25°C e 168 mg/L [PAnf].

Tabela B 11 – Resultados de variação de frequência devido à adsorção do PANf sobre substrato de sílica, antes e após a lavagem, em função da concentração de sal

Antes da lavagem	Concentração de sal, mM				
	0.1	1	10	100	1000
	19	30	29	30	7.5
	22	35.5	30.5	32.5	8.2
	-	30	40	34	8.5
	-	35.7	43.5	39	-
	-	38.2	-	-	-
<b>Média</b>	<b>20.50</b>	<b>33.88</b>	<b>35.75</b>	<b>33.88</b>	<b>8.07</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>2.12</b>	<b>3.70</b>	<b>7.10</b>	<b>3.79</b>	<b>0.51</b>
Depois da lavagem	0.1	1	10	100	1000
	18.8	33	36.5	34	9.8
	23	40	27.2	35	12.6
	-	28.6	37.8	37	12.8
	-	34.5	41.8	42	-
	-	35.2	-	-	-
<b>Média</b>	<b>20.90</b>	<b>34.26</b>	<b>35.83</b>	<b>37.00</b>	<b>11.73</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>2.97</b>	<b>4.11</b>	<b>6.18</b>	<b>3.56</b>	<b>1.68</b>

Condições: pH 4,3; 168 mg/L[PANf] e 25° C.

Tabela B 12 - Resultados de variação de dissipação de energia devido à adsorção do PANf sobre substrato de sílica, antes e após a lavagem, em função da concentração de sal

Antes da lavagem	Concentração de sal, mM				
	0.1	1	10	100	1000
	2	6.5	5.1	4.4	0.6
	2.5	8	5.5	4.8	1.6
	-	5.7	4.7	5	2.2
	-	7.6	7.8	-	-
	-	8.5	9.6	-	-
<b>Média</b>	<b>2.25</b>	<b>7.26</b>	<b>6.54</b>	<b>4.73</b>	<b>1.47</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>0.35</b>	<b>1.14</b>	<b>2.09</b>	<b>0.31</b>	<b>0.81</b>
Depois da lavagem	0.1	1	10	100	1000
	0.4	2.3	1	1.8	1
	0.7	3	2.6	2.8	2.4
	-	1.5	0.8	3	2.7
	-	2	2.4	4.2	-
	-	2	2.7	-	-
<b>Média</b>	<b>0.55</b>	<b>2.16</b>	<b>1.90</b>	<b>2.95</b>	<b>2.03</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>0.21</b>	<b>0.55</b>	<b>0.92</b>	<b>0.98</b>	<b>0.91</b>

Condições: pH 4,3; 168 mg/L[PA<sub>n</sub>f] e 25° C.

Tabela B 13 - Resultados de variação de frequência devido à adsorção do PANf sobre filme de celulose, antes e após a lavagem, em função da concentração de sal

Antes da lavagem	Concentração de sal, mM				
	0.1	1	10	100	1000
	16.5	15	24	19	7.8
	17.5	15.5	29	18.5	8.2
	-	17.5	31	-	8.5
	-	-	-	-	9.8
<b>Média</b>	<b>17.00</b>	<b>16.00</b>	<b>28.00</b>	<b>18.75</b>	<b>8.58</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>0.71</b>	<b>1.32</b>	<b>3.61</b>	<b>0.35</b>	<b>0.87</b>
Depois da lavagem	0.1	1	10	100	1000
	20.5	17	31	19	9
	16.5	19	30.5	17.5	9.8
	-	20	29.2	-	10.4
	-	-	33	-	12.3
<b>Média</b>	<b>18.50</b>	<b>18.67</b>	<b>30.93</b>	<b>18.25</b>	<b>10.38</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>2.83</b>	<b>1.53</b>	<b>1.58</b>	<b>1.06</b>	<b>1.41</b>

Condições: pH 4,3; 168 mg/L[PA<sub>n</sub>f] e 25° C.

Tabela B 14 - Resultados de variação de dissipação de energia devido à adsorção do PANf sobre filme de celulose, antes e após a lavagem, em função da concentração de sal

Antes da lavagem	Concentração de sal, mM				
	0.1	1	10	100	1000
	1.6	2	4.5	4.6	1.4
	1.6	3	6.8	4	1.5
			7		1.5
			7		1.55
<b>Média</b>	<b>1.60</b>	<b>2.50</b>	<b>6.33</b>	<b>4.30</b>	<b>1.49</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>0.00</b>	<b>0.71</b>	<b>1.22</b>	<b>0.42</b>	<b>0.06</b>
Depois da lavagem	0.1	1	10	100	1000
	0.9	1.8	1.5	4.4	1.8
	1.3	1.8	2	3.7	1.85
			2		1.9
			3.5		2
<b>Média</b>	<b>1.10</b>	<b>1.80</b>	<b>2.25</b>	<b>4.05</b>	<b>1.89</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>0.28</b>	<b>0.00</b>	<b>0.87</b>	<b>0.49</b>	<b>0.09</b>

Condições: pH 4,3; 168 mg/L[PANf] e 25 ° C.

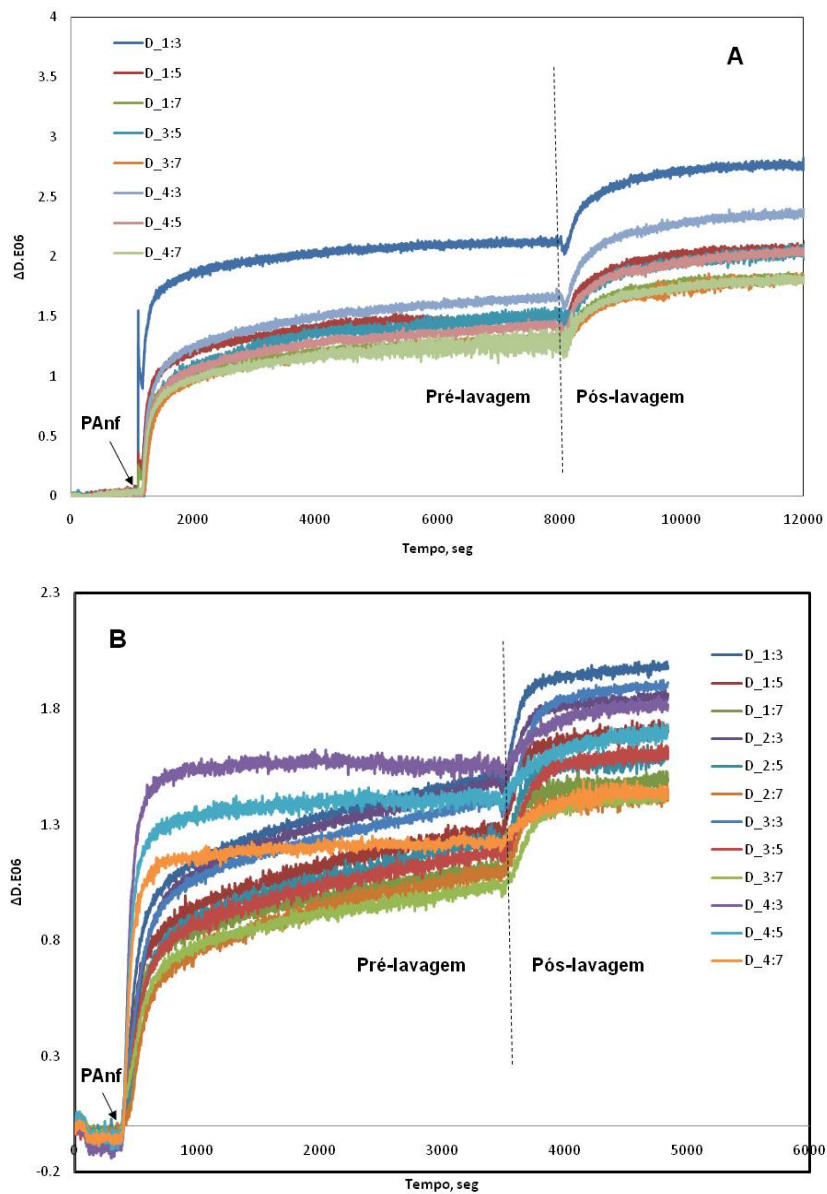


Figura B 12 - Resultados de  $\Delta D$  gerados pela balança microgravimétrica devido à adsorção do polianfótero em superfícies de sílica (A) e em filme de celulose (B), para três frequências harmônicas. Condições dos testes: 1000 mM [NaCl], pH4,3; 168 mg/L [PAnf] e 25 °C.

APENDICE C – TRABALHOS SELECIONADOS



# Polianfóteros: seu uso na fabricação de papel e seu comportamento em solução e em adsorção

## *Polyampholytes: their use in papermaking and their solution and adsorption behaviors*

**Autores (Authors):** Silva, Deusanilde J.<sup>1</sup>  
 Rojas, Orlando J.<sup>2</sup>  
 Hubbe, Martin A.<sup>2</sup>  
 Park, Song W.<sup>3</sup>  
 Yamaguchi, Takashi<sup>3</sup>  
 Song, Junlong<sup>4</sup>

**Palavras-chave:** Aplicação na fabricação de papel, comportamento de adsorção, comportamento no meio de dispersão, polianfóteros, resistência do papel

**Keywords:** Adsorption behavior, bulk solution behavior, papermaking application, paper strength; polyampholytes

### RESUMO

Este artigo considera o papel dos polianfóteros como aditivo de resistência para papéis e também revisa estudos recentes que fornecem informações a respeito de como funcionam. Resultados práticos que confirmam a habilidade desses polímeros, que possuem cargas positivas e negativas na mesma molécula, em aumentar a resistência a seco do papel serão citados. Será reportado um caso em que a capacidade superior de os polianfóteros aumentarem a resistência do papel está relacionada ao seu comportamento em solução e quando de sua adsorção sobre superfícies sólidas. São discutidas considerações teóricas e práticas relacionadas a polianfóteros de acordo com trabalhos publicados.

### ABSTRACT

This article considers the role of polyampholytes as strength additives for paper and also reviews recent studies that provide insight as to how they work. Practical results will be cited that confirm the ability of these polymers, which have both positive and negative charges, to increase the dry-strength of paper. A case will be made that the superior ability of polyampholytes to increase paper's strength is related to their behaviors in solution and when adsorbing onto solids surfaces. Theoretical and practical considerations related to polyampholytes are discussed in light of published work.

### CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Além das propriedades funcionais típicas, algumas das características mais importantes dos produtos de papel envolvem a sua resistência a seco. A produtividade de impressoras modernas depende fortemente de parâmetros operacionais que afetam a resistência do papel e o seu andamento.

### INITIAL CONSIDERATIONS

Besides typical functional properties, some of the most important characteristics of paper products involve their dry-strength. The productivity of modern printing machines depends strongly on operational parameters that affect paper strength and machine runnability.

### \*Referências dos Autores / Authors' references:

1. LSCP/CESO - Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica - Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil. E-mail: deusauid@igmail.com
2. LSCP/CESO - Department of Chemical Engineering, Polytechnic School - University of São Paulo, São Paulo, SP, Brazil. E-mail: deusauid@igmail.com
3. Departamento de Biomateriais Florestais, Universidade do Estado da Carolina do Norte, Raleigh, NC, EUA  
Department of Forest Biomaterials, North Carolina State University, Raleigh, NC, USA
3. Nippon Paper Industries Co., Ltd., Tóquio, Japão  
Nippon Paper Industries Co., Ltd., Tokyo, Japan
4. Faculdade de Indústria Leve, Universidade Florestal de Nanjing, Nanjing, Jiangsu, China.  
College of Light Industry, Nanjing Forestry University, Nanjing, Jiangsu, China.

Considerando a resistência à tração, Page (1969) desenvolveu uma equação teórica (Eq. 1) para papéis sem carga, baseada em observações experimentais [1].

$$\frac{1}{T} = \frac{9}{8Z} + \frac{12A\rho g}{bPL(RBA)} \quad \text{Eq. 1}$$

Em que  $T$  é a resistência à tração do papel;  $Z$  é a resistência à tração a zero-span;  $A$  é o valor médio da área da seção transversal da fibra;  $\rho$  é a densidade do material fibroso;  $g$  é a aceleração da gravidade;  $b$  é resistência ao cisalhamento por unidade de área ligada;  $P$  é o perímetro da seção transversal da fibra;  $L$  é o comprimento da fibra e  $RBA$  é a área relativa ligada da folha [1].

De acordo com esta equação, a resistência à tração,  $T$ , aumenta com o aumento da resistência ao cisalhamento por unidade de área ligada,  $b$ , e com a área relativa ligada da folha da papel,  $RBA$ . Portanto, qualquer alternativa que possa contribuir para o aumento desses parâmetros também irá aumentar a resistência a seco do papel [1].

O tratamento mais tradicional para desenvolver a resistência do papel é a aplicação de energia mecânica nas fibras de modo a afrouxar a sua estrutura, ou seja, a refinação. Esse processo confere maior flexibilidade às fibras, permitindo o aumento de ligações interfibras durante o processo de secagem. Por outro lado, os aditivos químicos podem ser usados com a mesma finalidade. O aditivo mais comum nesta categoria é o amido catiônico, que tem sido utilizado tanto para papéis de imprimir e escrever quanto na fabricação de cartão.

Outro fator importante que afeta a resistência a seco do papel é o número e a disponibilidade de grupos ionizáveis, tais como os grupos carboxílicos, sobre a superfície dos materiais celulósicos [2, 3]. Em sistemas aquosos, esses grupos desenvolvem cargas negativas. Em princípio, os tratamentos que visam expor esses grupos ou aumentar o seu número irão contribuir para o inchamento das fibras em suspensão, para resposta mais rápida ao refino e, portanto, com mais eficácia ao aumento da resistência do papel.

Um procedimento que os fabricantes de papel têm adotado para alterar facilmente a carga efetiva da superfície das fibras é adicionando soluções de polímeros carregados. Tais polímeros podem contribuir com a resistência do papel através de sua adsorção sobre a superfície da fibra e, com isso, aumento do número de pontes de hidrogênio nas áreas de contato entre fibras [3, 4]. Agentes de resistência a seco tradicionais, incluindo os amidos catiônicos, têm sido amplamente utilizados por muitos anos.

Abordagens menos tradicionais fazem uso de diferentes tipos de estruturas poliméricas, tais como carboximetilcelulose [5], complexos de polieletrólito [6-9], polieletrólitos em

Considering tensile strength, Page (1969) developed a theoretical equation (Eq. 1) for unfilled paper based on experimental observations [1].

$$\frac{1}{T} = \frac{9}{8Z} + \frac{12A\rho g}{bPL(RBA)} \quad \text{Eq. 1}$$

where  $T$  is tensile strength of the paper;  $Z$  is the zero-span tensile strength;  $A$  is the area of an average fiber cross section;  $\rho$  is the density of the fibrous material;  $g$  is the acceleration due to gravity;  $b$  is the shear bond strength per unit bonded area;  $P$  is the perimeter of the fiber cross section;  $L$  is the fiber length, and  $RBA$  is the relative bonded area of the sheet.

According to this equation, the tensile strength,  $T$ , increases with increases in the shear bond strength per unit bonded area,  $b$ , and the relative bonded area of the sheet,  $RBA$ . In this way, any effort to increase one or both of these parameters is expected also to increase the strength of paper.

The most traditional treatment to develop paper strength is the application of mechanical energy on fibers to loosen up their structure, i.e. refining. This process confers more flexibility to the fibers, allowing them to increase the fiber-to-fiber bonding during the drying process. On the other hand, chemical additives can be used to fulfill the same purpose. The most common additive in this category is cationic starch, which has been used in printing and writing grades as well as in paperboard manufacture.

Another important factor affecting paper's dry-strength is the number and the availability of ionizable groups, such as carboxyl groups on the surface of the cellulose components [2, 3]. In aqueous systems, these groups develop negative charges. In principle, treatments aimed at exposing these groups or increasing their number will help the fibers to swell in water, respond more quickly to refining, and be more effective in increasing paper's strength.

One way that papermaker can easily change the effective charge on papermaking fibers is by adding solutions of charged polymers. Such polymers can contribute to paper's strength by adsorbing on the fiber surfaces and increasing the degree of hydrogen bonding at the contact areas between fibers [3, 4]. Conventional dry-strength agents, including cationic starches, have been widely used for many years.

Less traditional approaches make use of a different types of polymeric structures such as carboxymethylcellulose [5], as well as polyelectrolyte complexes [6-9],

multicamadas [10-13] e polianfóteros [4, 14-17], adicionadas aos materiais celulósicos.

Polianfóteros são macromoléculas naturais orgânicas ou sintéticas que possuem tanto grupos carregados positivos quanto negativos em sua estrutura [18] e, portanto, apresentam algumas propriedades particulares. A principal característica destas moléculas é o seu comportamento anti-poli-eletrólito, que é manifestado com o aumento da solubilidade quando a concentração de sal da solução é aumentada. Esse comportamento é explicado pelo balanço das interações eletrostáticas entre os grupos positivos e negativos da molécula em meio aquoso, ou seja, com o aumento da concentração de eletrólitos há diminuição da atração eletrostática entre os grupos de cargas opostas, resultando na maior expansão do polímero e, portanto, aumentando a sua solubilidade na solução. Outra característica importante é que a carga líquida das macromoléculas depende do pH, pois que possuem grupos positivos e negativos. Para uma condição fixa de força iônica e de temperatura, essa dependência leva esses polímeros em solução a conformações e estados de agregação diferentes em soluções de diferentes valores de pH.

Considerando polianfóteros naturais, as proteínas contêm grupos ácidos e alcalinos fracos em que sua ionização depende do pH [19, 20]. Com o desenvolvimento de técnicas de polimerização, foi possível preparar polianfóteros sintéticos com propriedades diferentes e peculiares. Entre outros parâmetros que afetam sua conformação em solução e seu comportamento de interação, podem ser citados o peso molecular, a densidade de carga, a distribuição de carga e a distribuição dos monômeros na molécula. Parâmetros relacionados com as interações de superfície são importantes também. Esse grande número de parâmetros faz com que seja difícil compreender plenamente o comportamento desse tipo de polímeros em solução considerando configurações e interações em interfaces.

Polianfóteros têm recebido atenção especial em testes de laboratório. Entre outros usos potenciais, eles são utilizados para aumentar a resistência a seco do papel. Segundo nosso conhecimento, o primeiro trabalho sobre a aplicação de polianfóteros como aditivo de resistência do papel foi publicado em 1977 por Carr *et al.* (1977). Polianfóteros à base de amido foram preparados através da xantação de derivados de amido catiónico de milho, que tinham grupos amina terciárias,  $[-CH_2CH_2N(C_2H_5)]_j$  ou quaternários de amônio,  $[-CH_2CHOHCH_2N^+(CH_3)_j]$  fixados através de ligações. Grupos de xantatos aniônicos foram introduzidos nas amina de amido catiónico. Os autores mostraram que a adição de polianfóteros à base de amido na parte úmida foi eficiente para promover as resistências a úmido e a seco, e que foram superiores àquelas obtidas por poli-eletrólitos de amido somente, catiónico ou aniônico [21].

Vários trabalhos sobre os comportamentos dos polianfóteros

*polyelectrolyte multilayers [10-13], and polyampholytes [4, 14-17] added onto the cellulosic materials.*

*Polyampholytes are natural or synthetic organic macromolecules having both positive and negative charged groups in their structure [18], and therefore they have some distinctive properties. A main feature of these molecules is their anti-polyelectrolyte behavior, which is manifested as increased solubility with increased concentration of salt in solution. This behavior is explained by the balance of electrostatic interactions between positive and negative groups of the molecule in the aqueous medium: with increased electrolyte concentration there is reduced electrostatic attraction between the opposing charged groups, resulting in an increased polymer expansion and therefore better solubility in solution. Another important characteristic is that the net charge of the macromolecules depends on the pH, since they have both positive and negative groups; for a fixed condition of ionic strength and temperature this dependence leads to different conformations and states of aggregation of these polymers in solutions of differing pH.*

*Considering natural polyampholytes, the proteins contain weak acidic and basic groups that display pH-dependent ionization [19, 20]. With the development of polymerization techniques it has been possible to prepare synthetic polyampholytes having different particular properties. Among other parameters that affect their conformation in solution and interaction behavior, molecular weight, charge density, charge distribution and monomer distribution in the molecule can be cited. Parameters related to the surface interactions are important as well. This large number of parameters makes it inherently difficult to fully understand the behavior of this kind of polymers under both configurations in solution and interface interactions.*

*Polyampholytes have received special attention in laboratory tests. Among other potential uses, they are utilized to increase paper dry-strength. To our knowledge, the first report on the application of polyampholytes as a paper strength additive was published in 1977 by Carr *et al.* (1977). Starch-based polyampholytes were prepared by xanthating cationic cornstarch derivatives, which had either tertiary amino  $[-CH_2CH_2N(C_2H_5)]_j$  or quaternary ammonium  $[-CH_2CHOHCH_2N^+(CH_3)_j]$  groups attached through linkages. Anionic xanthate groups were introduced into the cationic starch amines. This work demonstrated that wet-end additions of a starch polyampholyte was effective in providing both wet and dry strengths, exceeding those given by either cationic or anionic starch polyelectrolytes [21].*

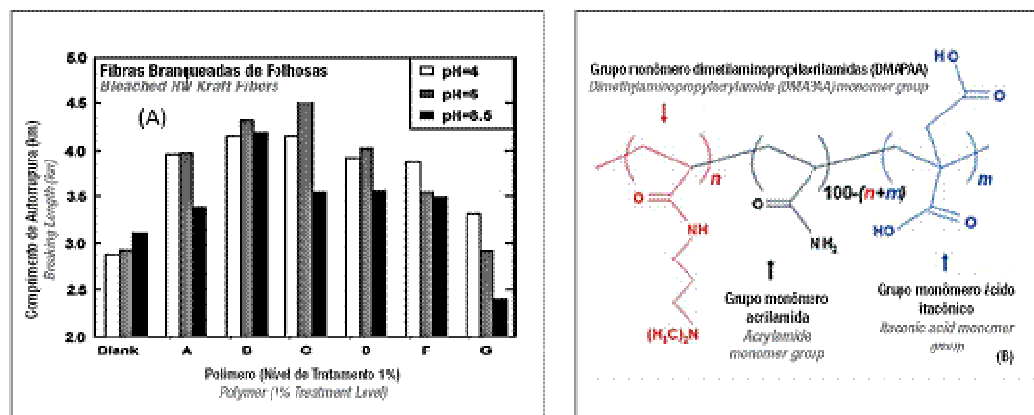
*Several reports on polyampholyte bulk and interfacial*

em solução e em interfaces têm sido reportados nos últimos anos [4, 14, 16, 22-26]. A capacidade desses polímeros em aumentar a resistência do papel têm sido estudada também [15, 17, 22, 27].

Nos estudos de Song *et al.* (2006) e Hubbe *et al.* (2007a) sobre a utilização de polianfóteros como agentes de resistência a seco, os autores observaram aumento do comprimento de antorruptura quando foi adicionado o polímero (Figura 1A) [16, 22]. Eles utilizaram quatro amostras de polianfóteros com os grupos distribuídos ao acaso na molécula, com peso molecular médio de aproximadamente 3,0 milhões Da, mas com densidades de carga diferentes e com a mesma relação entre os grupos positivos e negativos, 5:4. O monômero catiônico foi o N-[3-(N,N'-dimetilamino)propil]acrilamida (DMAPAA), uma amina terciária, o monômero aniônico foi o ácido itacônico e o monômero neutro foi a acrilamida (Figura 1B). O efeito do pH na resistência do papel também foi avaliado. Para os três níveis de pH estudados, 4,0, 5,0 e 8,5, valores mais elevados de resistência do papel foram encontrados para valores de pH abaixo do ponto isoelétrico (cerca de 7,0). No pH de assimetria de carga, 4,0 e 5,0, o comprimento de antorruptura do papel de fibra curta branqueada foi mais elevado em pH 5, ou seja, mais próximo do ponto isoelétrico. Neste pH o polímero apresentou carga positiva, enquanto que a superfície da fibra mostrou carga negativa, de acordo com as conclusões de Radtchenko *et al.* [28]. Valores mais elevados de comprimento de antorruptura foram encontrados para as amostras de polianfóteros com valores intermediários de densidade de carga. Hubbe *et al.* (2007a) e Song *et al.* (2006) relataram que o fenômeno de adsorção pode ser explicado pela carga líquida contrária entre o polímero e a superfície da fibra. Eles também descobriram que

behaviors have been reported in recent years [4, 14, 16, 22-26]. The ability of these polymer to increase paper strength have been studied as well [15, 17, 22, 27].

In the studies of Song *et al.* (2006) and Hubbe *et al.* (2007a) concerning the use of polyampholytes as a dry-strength agent, the authors observed increasing breaking length when the polymer was added (Figure 1A) [16, 22]. They used four samples of random polyampholytes with average molecular weight of ca. 3.0 millions Da, but with different charge densities with same ratio of positive to negative groups, 5:4. The cationic monomer was N-[3-(N,N'-dimethylamino)propyl]acrylamide (DMAPAA), a tertiary amine, the anionic monomer was itaconic acid, and the neutral monomer was acrylamide (Figure 1B). The effect of pH on paper strength was also evaluated. For the three levels of studied pH, 4.0, 5.0 and 8.5, they found higher values of paper strength for applications with pH values below the isoelectric point (around 7.0). At the pH for charge asymmetry, 4.0 and 5.0, the breaking length of bleached hardwood fiber handsheets were higher at pH 5, i.e., closer to the isoelectric point. At this pH, the polymer showed a net positive charge, while the fiber surface showed a negative charge, in accordance with the findings of Radtchenko *et al.* [28]. Higher breaking length was found for the polyampholyte sample having intermediate values of charge densities. Hubbe *et al.* (2007a) and Song *et al.* (2006) reported that the adsorption phenomenon can be explained by the differing net charge between the polymer and the fiber



**Figura 1.** Efeito da composição macromolecular e do pH na resistência à tração de fibras kraft branqueadas tratadas com polímeros a 1000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  de condutividade (A) [16, 22] e composição molecular de polianfóteros preparados ao acaso, via polimerização por radicais livres (B) [25]

*Figure 1. Effect of macromolecular composition and pH on the tensile strength of polymer-treated bleached kraft fibers at 1000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  conductivity (A) [16, 22], and polyampholyte molecular composition prepared by random, free-radical polymerization (B) [25]*

a quantidade adsorvida de massa diminuiu para o polímero com a maior densidade de carga. Esses autores também usaram polieletrólitos convencionais, aniônico e catiônico, e um teste controle, sem adição de polímeros, para fins de comparação. A resistência a seco resultante da utilização do polímero aniônico foi menor do que no caso do polímero positivo. No entanto, todos os tratamentos que envolveram polianfóteros resultaram em valores de comprimento de autorrupura mais elevados do que o tratamento com o polímero catiônico convencional. Os autores explicaram o fenômeno em termos de interação eletrostática entre a carga líquida positiva dos polímeros e a carga negativa da superfície das fibras e em termos de comportamento coloidal dos polianfóteros em diferentes condições de pH. Valores de turbidez mais elevados foram encontrados em pH próximo ao ponto isoelétrico, o que significa que foram formadas algumas estruturas de agregados com água no seu interior.

Nos trabalhos de Silva *et al.* (2008b e 2008c) e Yamaguchi *et al.* (2008), foi verificado que a resistência do papel aumentou com o aumento da adição de polianfótero. Silva *et al.* usaram amostra de polianfótero com proporção de 20:8 mol% de grupos positivos para negativos, em pH 6,5 e 10 mM NaCl. Esses autores encontraram um aumento relativo de 70% na resistência do papel, (1,0 e 1,7 km de comprimento de autorrupura, 0% e 1% de dosagem de polianfótero sobre fibra - Figura 2A). Yamaguchi *et al.* utilizaram amostra de polímero com proporção de 5:2 mol% de grupos positivos para negativos, em pH 7,0 e 1000  $\mu\text{S}/\text{cm}$   $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Esses autores encontraram aumento relativo de 40% (km 3,5 e 4,9 de comprimento de autorrupura, 0% e 1% de dosagem de polianfótero sobre fibra - Figura 2B).

surface. They also found that the adsorbed amount of mass decreased for the polymer with the highest charge density. They also used conventional polyelectrolytes, anionic and cationic, and a control test with no polymer addition for comparison purposes. The dry strength resulting from use of the anionic polymer was smaller than in the case of the positive polymer. However, all the treatments involving polyampholytes yielded higher strength than treatment with the cationic polymer. The authors explained the phenomenon in terms of electrostatic interaction between the net positive charge of polymers and negatively charged surface of the fibers, and in terms of colloidal behavior of the polyampholyte at different pH conditions. Higher values of turbidity were found at pH values closer to isoelectric point, which means that some aggregate structures with water inside were formed.

In the reports of Silva *et al.* (2008b and 2008c) and Yamaguchi *et al.* (2008) it was found that paper's strength increased with increasing polyampholyte addition. Silva *et al.* used the polyampholyte with a ratio of 20:8 mol% of positive to negative groups, at pH 6.5 and 10 mM NaCl. They found a relative increase of 70% in paper strength (1.0 and 1.7 km of breaking length, 0% and 1% of polyampholyte on fiber - Figure 2A). Yamaguchi *et al.* used the sample with a ratio of 5:2 mol% of positive to negative groups, at pH 7.0 and 1000  $\mu\text{S}/\text{cm}$   $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . They found a relative increase of the 40% (3.5 and 4.9 km of breaking length, 0% and 1% of polyampholyte on fiber - Figure 2B). The stud-

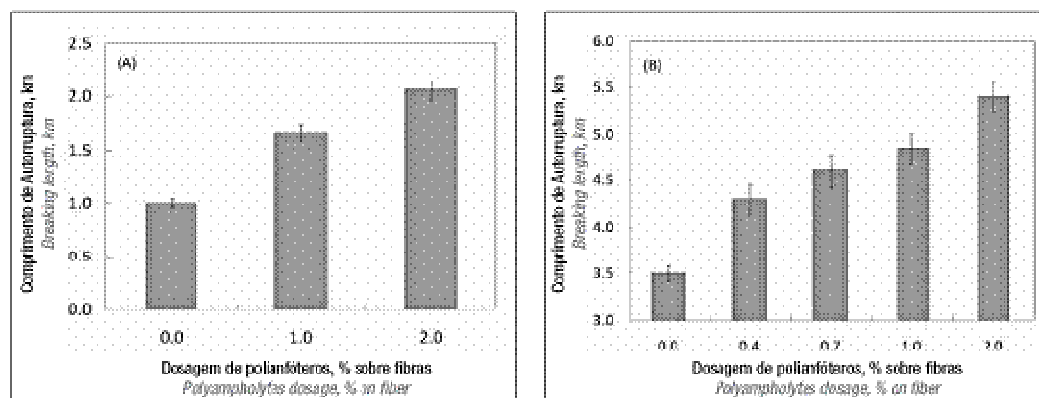


Figura 2. Efeito da dosagem de polianfótero na resistência do papel, comprimento de autorrupura: (A) polpa kraft branqueada não refinada de fibra curta do Brasil, 545 mL CSF e teor de finos de 0,7% [15, 27], e (B) polpa kraft branqueada refinada de fibra curta de celulose livre de finos procedente do sul dos EUA, 630 mL CSF [17] / Figure 2. Effect of polyampholyte dosage on paper strength, breaking length: (A) unrefined hardwood kraft bleached pulp from Brazil, 545 mL CSF and fines 0.7% [15, 27], and (B) Fines-free refined hardwood kraft bleached pulp from southern USA, 630 mL CSF [17]

Os estudos utilizaram diferentes amostras de fibras kraft de folhosas branqueadas.

Alguns aspectos teóricos e práticos dos polianfóteros em solução e de sua adsorção em interface sólido-líquido são considerados abaixo, a fim de explicar o potencial desses polímeros como agentes de resistência a seco do papel.

#### CONFORMAÇÃO DO POLIANFÓTERO EM SOLUÇÃO

Dobrynin *et al.* desenvolveram um modelo teórico e propuseram algumas configurações características da cadeia, dependendo da natureza da carga do polianfótero, bem como alguns aspectos da solução [29, 30]. Para polianfóteros assimétricos, com grupos carregados distribuídos aleatoriamente, esses autores propuseram três regimes para a configuração da cadeia (Figura 3): (a) conformação Gaussiana, (b) conformação estendida na forma cilíndrica, e (c) conformação colapsada em glóbulos alternados com parte da cadeia estendida. No caso da cadeia de polianfótero estendida na forma cilíndrica (b), a repulsão de Coulomb entre as cargas em excesso para a cadeia de polianfótero assimétrica é maior do que a energia térmica, o que promove o alongamento da cadeia em forma de um cilindro, o que é análogo ao comportamento de um polieletrólito ordinário. Para a conformação colapsada em glóbulos alternados com parte da cadeia estendida (c), cadeia de polianfótero fortemente carregada tende a ter essa configuração por causa da existência de forças induzidas flutuantes, atrativas e repulsivas, entre as cargas em excesso.

De acordo com Cheong *et al.* (1995), conforme citado por Dobrynin (2008), as interações eletrostáticas entre monômeros de cargas opostas promovem separação de fases de polianfóteros em solução [30]. Além disso, verificou-se que essa separação era dependente do grau de polimerização da cadeia, da sequência de carga ao longo da cadeia do polímero, da resistência das interações eletrostáticas e da temperatura da solução.

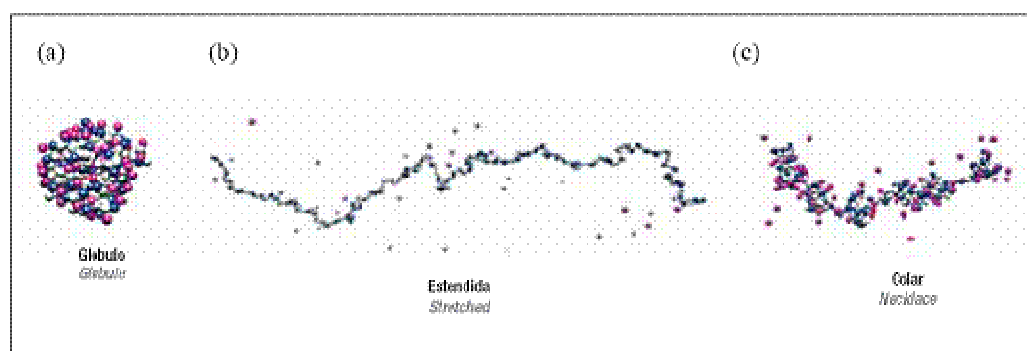
*les used different samples of bleached hardwood kraft bleaching fibers.*

*Some theoretical and practical aspects of the polyampholytes in solution and adsorption on solid-liquid interface are considered below in order to explain the ability of these polymers to increase the paper strength.*

#### POLYAMPHOLYTE CONFORMATION IN SOLUTION

*Dobrynin et al. have developed a theoretical model and proposed some characteristic chain configurations, depending on the charged nature of the polyampholytes, as well as some aspects of the suspending solution [29, 30]. For polyampholytes with asymmetric, randomly distributed charged groups, these authors proposed three regimes of chain configuration (Figure 3): (a) Gaussian conformation; (b) stretched into a cylindrical shape, and (c) collapsed into a necklace-like globule. In case of a polyampholyte stretched into cylindrical shape (b), the Coulomb repulsion between the excess charges for the asymmetric polyampholyte chain is larger than the thermal energy; this promotes the stretching of the chain into a cylinder; which is analogous to the behavior of an ordinary polyelectrolyte. For the necklace-like globule configuration (c), a strongly charged polyampholyte chain tends to have this configuration because of the fluctuation-induced attraction and Coulomb repulsion between the excess charges.*

*In agreement with Cheong et al. (1995), as cited by Dobrynin (2008), the electrostatic interaction between oppositely charged monomers promote phase separation of polyampholytes in solution [30]. Also, it was found that such separation was dependent on the chain's degree of polymerization, charge sequence along the polymer backbone, strength of the electrostatic interactions, and solution temperature.*



**Figura 3.** Diferentes conformações de cadeia assimétrica de polianfótero. Em azul são monômeros carregados negativamente; em rosa são monômeros carregados positivamente e em cinza são monômeros neutro [30] / **Figure 3.** Different conformations of polyampholyte asymmetric chain. In blue are negatively charged monomers; in pink are positively charged monomers, and in gray are neutral monomers [30]

Os comportamentos coloidal e eletrocinético de três polianfóteros à base de acrilamida com alto peso molecular e diferentes relações entre as cargas positivas e negativas foram estudados por Sezaki *et al.* [23]. Turbidez máxima foi encontrada em pH próximo ao ponto isoeletrico para solução livre de sal. Esses autores também observaram turbidez mais elevada, a qual era consistente com a redução da solubilidade das macromoléculas do polímero devido à coagulação das partículas.

Propriedades de soluções aquosas de polianfóteros à base de *N,N*-dimetildialilamônio (DMDAAC) e de ácido maleico (MA), com e sem a presença de sal, foram estudadas por Ibroeva *et al.* [31]. Esses autores encontraram que os copolímeros equimolares alternados de DMDAAC e MA apresentaram comportamentos antipolieletrólito em seu ponto isoeletrico, enquanto que um excesso dos grupos amônio quaternário levou a um comportamento típico de polieletrólito.

#### ESTUDOS TEÓRICOS SOBRE A ADSORÇÃO DE POLIANFÓTEROS

Estudos teóricos significativos têm sido desenvolvidos por Dobrynin e seu grupo, o qual considerou a adsorção de cadeias de polianfóteros sobre superfícies carregadas [29, 32, 33]. Dobrynin *et al.* definiram polianfótero com carga equilibrada ou com carga líquida neutra ou simétrica como tendo número igual de grupos positivos e negativos. A carga líquida ou carga assimétrica de um polianfótero é igual ao valor absoluto da diferença entre o número de grupos positivos e negativos.

Para uma única cadeia de polianfótero simétrico, Dobrynin *et al.* (1997) reportaram que o mecanismo de adsorção era baseado na polarização da cadeia polimérica em um campo elétrico gerado pela superfície carregada [29]. Nesse caso, três regimes de adsorção diferentes, na ausência de sal, puderam ser identificados (Figura 4): (a) regime de pólo, (b) regime de cerca, e (c) regime de panqueca. A explicação detalhada sobre esses regimes é fornecida pelos autores e resumida aqui [29]. No regime de pólo, o campo elétrico gerado pela superfície carregada induz o alongamento da cadeia na direção do campo. O comprimento de Gouy-Chapman,  $\lambda$ , pode ser muito maior do que o tamanho da bobina não perturbada,  $Rz$ , se a densidade de carga da superfície for baixa. Desta forma, a cadeia do polianfótero se alonga em direção à superfície devido ao gradiente de campo elétrico, que é maior próximo da superfície. Para baixas densidades de cargas da superfície, a adsorção não ocorre porque o ganho de energia não é suficiente para polarizar a cadeia. Nessa condição, a energia de atração entre a cadeia e a superfície é baixa e as cadeias podem se mover livremente em direção da solução. No regime de cerca, o comprimento de Gouy-Chapman,  $\lambda$ , torna-se próximo do tamanho da cadeia,  $Rz$ . O regime de panqueca acontece quando a densidade de carga da superfície aumenta ainda mais. Neste caso, a parte da cadeia com carga oposta à da superfície ficará dentro do comprimento Gouy-

*The colloidal and electrokinetic behaviors of three acrylamide-based polyampholytes having high molecular masses and different ratio of positive to negative charges were studied by Sezaki et al. [23]. Maximum turbidity was found at a pH close to the isoelectric point in salt-free solution. Also they observed a higher turbidity that was consistent with the reduced solubility of polymer macromolecules due to the particle coagulation.*

*Aqueous solution properties of polyampholytes based on *N,N*-dimethyldialylammonium chloride (DMDAAC) and maleic acid (MA) with and without salt were studied by Ibroeva et al. [31]. These authors found that alternating equimolar copolymers of DMDAAC and MA showed antipolyelectrolyte behavior at its isoelectric point, while an excess of ammonium quaternary groups led to a typical polyelectrolyte behavior.*

#### THEORETICAL STUDIES ON THE POLYAMPHOLYTE ADSORPTION

*Significant theoretical studies have been developed by Dobrynin and his group, who considered the adsorption of polyampholyte chains onto a charged surface [29, 32, 33]. Dobrynin et al. defined a charge-balanced, or net neutral or symmetric polyampholyte as having an equal number of positive and negative groups. The net charge or charge asymmetry of a polyampholyte is equal to the absolute value of the difference between the number of positive and negative groups.*

*For a single and symmetric polyampholyte chain, Dobrynin et al. (1997) reported that the mechanism of adsorption of such a polyampholyte is based on polymer chain polarization in an electrical field due to the charged surface [29]. In this case, three different regimes in chain adsorption for a salt free condition can be identified (Figure 4): (a) pole regime, (b) fence regime, and (c) pancake regime. The detailed explanation about these regimes is provided by the authors and succinctly summarized here [29]. In the pole regime the electrical field of the charged surface induces the elongation of the chain in the direction of the field. The Gouy-Chapman length,  $\lambda$ , can be much larger than the unperturbed coil size,  $Rz$ , if the surface charge density is low. In this way, the polyampholyte chain drifts toward the surface due to the electrical field gradient that is higher near the surface. At low surface charge densities the adsorption does not happen because the energy gain is not enough to polarize the chain. In this condition the attraction energy between the chain and the surface is low and the chains can move freely through the solution. In the fence regime, the size of the Gouy-Chapman length,  $\lambda$ , becomes close to the size of the chain,  $Rz$ . The pancake regime happens when the surface charge density further increases. In this case, the part of the chain having opposite charge to the*





léculas de polianfóteros. Sezaki *et al.* também encontraram significante adsorção sobre fibras de carga negativa para polianfóteros de carga líquida neutra e carregados negativamente para pH acima de seu ponto isoelétrico. Assim como Mahltig *et al.* [40], esses autores encontraram um platô na adsorção após aproximadamente 60 min de incubação [14]. Esses autores encontraram que a adsorção aumentou com o teor de sal até 1000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

Em estudos de adsorção de polianfóteros diblocos, PMAA-bloco-PDMAEMA (ácido polimetacrilato-bloco-metacrilato de etil polidimetil amino), 68.000 Da e razão de blocos 90:10, sobre superfícies de óxido de silício, Mahltig *et al.* (1999) encontraram dois máximos de adsorção perto do ponto isoelétrico (pH 3,8) [42]. No entanto, pouca ou nenhuma adsorção foi encontrada no pH isoelétrico. Isto foi explicado pela falta de sítios de adsorção nesse pH, tanto para os grupos ácidos quanto para os básicos [42] (pH isoelétrico e 0,01 M de ambos os sais  $\text{NaSO}_4$  e  $\text{CaCl}_2$ ).

O comportamento de adsorção de um polianfótero dibloco semelhante (62.000 Da e proporção entre blocos de 19:81), foi avaliado por Mahltig *et al.* (2000) em diferentes condições de pH [40]. Os autores encontraram que a quantidade de polímero adsorvida foi fortemente afetada pelo pH da solução do polímero, o qual também desempenha um papel no tamanho dos agregados de polianfóteros adsorvidos na superfície de óxido de silício. Adsorção máxima também foi encontrada próximo ao ponto isoelétrico, pH 9,4. Elipsometria, microscopia eletrônica de varredura por sonda e técnicas de espalhamento dinâmico de luz foram usadas para estudar uma adsorção em monocamada [40]. Esses autores observaram que a quantidade adsorvida era função da concentração do polímero seguindo uma isotermia de Langmuir. Eles também encontraram pequenas espessuras para as estruturas adsorvidas, 25 nm, apesar de valor mais elevado ter sido encontrado na força lateral e no tamanho aparente das micelas. As diferenças de tamanho foram atribuídas ao processo de secagem da camada adsorvida.

Outro estudo de adsorção com copolímeros diblocos semelhante foi realizado pelos mesmos autores em 2001 [41]. Eles consideraram três amostras de polianfóteros com peso molecular semelhante e as razões entre os blocos diferentes, PMAA-bloco-PDMAEMA 84:16, 55:45 e 29:71. O ponto isoelétrico aumentou com o tamanho do bloco positivo (PDMAEMA) correspondente aos valores de pH 3,8, 5,9 e 8,9, respectivamente.

#### CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os trabalhos publicados citados neste artigo mostram que os polianfóteros apresentam vários comportamentos distintos, alguns dos quais podem ajudar a explicar as contribuições superiores para a resistência do papel, sob condições adequadas de pH e composição. A conformação e o tamanho dos agregados de polianfóteros e suas cargas líquidas em solução

de diferentes polianfótero macromoléculas que foram consideradas. Sezaki *et al.* também encontraram significante adsorção sobre fibras de carga negativa para polianfótero neutro e negativamente carregado para pH acima de seu ponto isoelétrico. Como Mahltig *et al.* [40], eles encontraram um platô na adsorção após ca. 60 min de incubação [14]. Os autores encontraram que a adsorção aumentou com o teor de sal até 1000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

Em estudos de adsorção de dibloco polianfótero, PMAA-bloco-PDMAEMA (poli(metacrilato de ácido)-bloco-poli((dimetilamônio)etil metacrilato)), 68.000 Da, e razão de blocos 90:10 em oxidado de silício wafer, Mahltig *et al.* (1999) encontraram dois máximos de adsorção, próximo ao ponto isoelétrico (pH 3,8) [42]. No entanto, pouca ou nenhuma adsorção foi encontrada no pH isoelétrico. Isto foi explicado pela falta de sítios de adsorção nesse pH para os grupos ácidos ou os básicos monômeros [42] (pH isoelétrico e 0,01 M de ambos os sais  $\text{NaSO}_4$  e  $\text{CaCl}_2$ ).

O comportamento de adsorção de um dibloco polianfótero semelhante (62.000 Da, e razão de blocos 19:81), foi avaliado por Mahltig *et al.* (2000) em diferentes condições de pH [40]. Os autores encontraram que a quantidade de polímero adsorvido foi fortemente afetada pelo pH da solução do polímero, o qual também desempenha um papel no tamanho dos agregados de polianfótero adsorvidos na superfície de óxido de silício. Adsorção máxima também foi encontrada próxima ao ponto isoelétrico, pH 9,4. Elipsometria, microscopia de sonda e técnicas de espalhamento dinâmico de luz foram usadas para estudar uma adsorção em monocamada [40]. Os autores observaram que a quantidade adsorvida era função da concentração do polímero seguindo uma isotermia de Langmuir. Eles também encontraram pequenas espessuras para as estruturas adsorvidas, 25 nm, apesar de valor mais elevado ter sido encontrado na força lateral e no tamanho aparente das micelas. As diferenças de tamanho foram atribuídas ao processo de secagem da camada adsorvida.

Outro estudo de adsorção com copolímeros diblocos semelhante foi realizado pelos mesmos autores em 2001 [41]. Eles consideraram três amostras de polianfóteros com peso molecular semelhante e as razões entre os blocos diferentes, PMAA-blocos-PDMAEMA, 84:16, 55:45, e 29:71. O ponto isoelétrico aumentou com o tamanho do bloco positivo (PDMAEMA) correspondente aos valores de pH 3,8, 5,9, e 8,9, respectivamente.

#### FINAL CONSIDERATIONS

Published work cited in this paper show that polyanpholytes display a variety of distinctive behaviors, some of which may help explain their superior contributions to paper strength under suitable conditions of pH and composition. The conformation and size of polyanpholyte aggregates and their net charges in solution appear to

parecem ser aspectos importantes a considerar na explicação da capacidade desse tipo de aditivo. Com base em artigos publicados, espera-se que as características do polímero no meio de dispersão possam afetar os fenômenos interfaciais e as propriedades das camadas adsorvidas. Por conseguinte, uma compreensão da relação entre o polímero em solução e a camada adsorvida pode ajudar a esclarecer e otimizar a capacidade em aumentar a resistência a seco dessa classe de aditivos.

Ao se considerar as condições de fábricas de papel diferentes, os valores de pH e de força iônica do meio podem desempenhar um papel central, afetando a densidade de carga ótima e a razão de cargas dos polianfóteros. Para seleção criteriosa do polímero e de suas condições de uso, parece que existe um potencial para atingir um aumento substancial na resistência do papel.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro das CAPES, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior.

*be important aspects to be considered in the explanation of the ability of this kind of additive. Based on published articles it is expected that the bulk solution polymer characteristic can affect the interfacial phenomena and the properties of the adsorbed layers. Consequently, an understanding of the relation between the polymer in bulk solution and the adsorbed layer can help to clarify and optimize the dry-strength ability of this class of additive.*

*When considering the conditions in different paper mills, the values of pH and ionic strength can be expected to play a central role, affecting the optimum charge density and the ratio of charges of the polyampholyte. By a judicious selection of the polymer and its conditions of usage, it appears that there is potential to achieve substantial increases in paper strength.*

#### ACKNOWLEDGMENT

*The financial support of CAPES, Brazilian Ministry of Education agency for graduate studies and the major scholarships, is acknowledged.*

#### REFERÊNCIAS / REFERENCES

- PAGE, D., *A theory for the tensile strength of paper*. Tappi Journal, 1969, **54**: p. 614-681.
- DANG, Z., *The Investigation of Carboxyl Groups of Pulp Fibers during Kraft Pulping, Alkaline Peroxide Bleaching, and TEMPO-mediated Oxidation*, in School of Chemical and Biomolecular Engineering, 2007, Georgia Institute of Technology: Atlanta, GA.
- HUBBE, M., *Bonding between cellulosic fibers in the absence and presence of dry-strength agents – A review*. BioResources, 2006, **1**(2): p. 281-318.
- HUBBE, M., ROJAS, C., SULIC, N., SEZAKI, T., *Unique behavior of polyelectrolytes as dry-strength additives*. Appita Journal, 2007b, **60**(2): p. 23-32.
- BLOMSTEDT, M., KONTTURI, E., VUORINEN, T., *Surface modification of eucalyptus pulp by carboxymethylcellulose: effects on fiber properties and sheet strength*. O Papel, 2007, **6**: p. 51-63.
- GÄRDLUND, L., WÄGGERG, L., GERNANDT, R., *Polyelectrolyte complexes for surface modification of wood fibres II. Influence of complexes on wet and dry strength of papers*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2003, **218**(1): p. 137-149.
- GERNANDT, R., WÄGGERG, L., GÄRDLUND, L., DAUTZENBERG, H., *Polyelectrolyte complexes for surface modification of wood fibres I. Preparation and characterization of complexes for dry and wet strength improvement of paper*. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2003, **213**: p. 15-25.
- HEERMANN, M.L., WELTER, S.E., HUBBE, M.A., *Effects of high treatment levels in a dry-strength additive program based on deposition of polyelectrolyte complexes: How much glue is too much?* Tappi Journal, 2006, **5**(6): p. 9-14.
- LOFTON, M.C., MOORE, S.M., HUBBE, M.A., LEE, S.Y., *Deposition of polyelectrolyte complexes as a mechanism for developing paper dry strength*. Tappi Journal, 2005, **4**(9): p. 3-8.
- ERIKSSON, M., NOTLEY, S.M., WÄBERG, L., *The influence on paper strength properties when building multilayers of weak polyelectrolytes onto wood fibres*. J. Colloid and Interface Sci., 2005, **292**: p. 38-45.
- LINDSTRÖM, R., WÄGGERG, L., LARSSON, P.T., *Formation of polyelectrolyte multilayers on fibres: Influence on wettability and fibre/fibre interaction*. J. Colloid and Interface Sci., 2006, **296**: p. 396-408.
- WÄGGERG, L., FORSBERG, S., JOHANSSON, A., JUNTIL, P., *Engineering of Fibre Surface Properties by Application of the Polyelectrolyte Multilayer Concept. Part I: Modification of Paper Strength*. Journal of Pulp and Paper Science, 2002, **28**(7).
- ZHENG, Z., MCDONALD, J., KHILLAN, R., *Layer-by-Layer Nanocoating of Lignocellulose Fibers for Enhanced Paper Properties*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2006, **6**: p. 624-632.
- SEZAKI, T., HUBBE, M., HEITMANN, J.A., ARGYROPOULOS, D.S., WANG, X., WANG, X., *Colloidal effects of acrylamide polyampholytes. Part 2: Adsorption onto cellulosic fibers*. Colloids and Surfaces A Physicochem. Eng. Aspects, 2006b, **289**: p. 89-95.
- SILVA, D.J., YAMAGUCHI, T., SONG, J., HUBBE, M. A., PARK, S. W., ROJAS, O. J. *Adsorbed polyampholyte swelling ability and its effect on paper strength*. in 41st PULP AND PAPER INTERNATIONAL CONGRESS & EXHIBITION, 2008b, São Paulo, SP, Brazil, October 13 - 16.
- SONG, J., WANG, HUBBE, Y., ROJAS, O., SULIC, N.R., SEZAKI, T., *Charge and the dry-strength performance of polyampholytes. Part 1. Handsheet properties and polymer solution viscosity*. Journal of pulp and paper science, 2006, **32**(3): p. 156-162.

17. YAMAGUCHI, T., SILVA, D. J., HUBBE, M. A., ROJAS, O. J. *The effect of cationic additives on the adsorption of polyampholyte on cellulose*. in *82nd ACS Colloid and Surface Science Symposium*. 2008. Raleigh, NC. Jun 15-18th.
18. BOHIDAR, H.B., *Characterization of polyelectrolytes by dynamic laser light scattering*, in *Handbook of Polyelectrolytes and their Applications*, S.K. TRIPATHY, KUMAR, I., NALWA, H. S., Editor. 2002, American Scientific Publishers: California, USA. p. 117-145.
19. CIFERRI, A., KUDAIBERGENOV, S. E., *Natural and synthetic polyampholytes. Ia. theory and basic structures*. *Macromolecular Rapid Communications*. 2007. 28: p. 1953-1968.
20. WEN, S., STEVENSON, W. T. K., *Synthetic pH sensitive polyampholyte hydrogels: A preliminary study*. *Colloid & Polymer Science*. 1993. 271: p. 38-49.
21. CARR, M.E., HOFREITER, B. T., SCHULTE, M. I., RUSSELL, C. R., *Starch polyampholyte for paper*. *Tappi Journal*. 1977. 60(10): p. 66-69.
22. HUBBE, M., ROJAS, O., ARGYROPOULOS, D.S., WANG, Y., SONG, J., SULIC, N., SEZAKI, T., *Charge and the dry-strength performance of polyampholytes. Part 2. Colloidal effects*. *Colloids and Surfaces A Physicochem. Eng. Aspects*, 2007a. 301: p. 23-32.
23. SEZAKI, T., HUBBE, M., HEITMANN, J.A., ARGYROPOULOS, D.S., WANG, X., *Colloidal effects of acrylamide polyampholytes. Part 1. Electrokinetic behavior*. *Colloids and Surfaces A Physicochem. Eng. Aspects*, 2006a. 281: p. 74-81.
24. SONG, J., *Adsorption of Amphoteric and Nonionic Polymers on Organic Thin Films*, in *Wood and Paper Science*. 2008. NCSU: Raleigh, NC. p. 225.
25. WANG, Y., HUBBE, M., SEZAKI, T., WANG, X., ROJAS, O.J., ARGYROPOULOS, D.S., *The role of polyampholyte charge density on its interactions with cellulose*. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 2006. 21(5): p. 158-165.
26. WANG, Y., HUBBE, M., ROJAS, O., ARGYROPOULOS, D.S., WANG, X., SEZAKI, T., *Charge and the dry-strength performance of polyampholytes. Part 3: Streaming potential analysis*. *Colloids and Surfaces A Physicochem. Eng. Aspects*. 2007. 301: p. 33-40.
27. SILVA, D.J., HUBBE, M.A., PARK, S. W., ROJAS, O. J., *Adsorption and viscoelastic properties of polyampholytes monitored by QCM-D*. in *V CONGRESO IBEROAMERICANO DE INVESTIGACION EN CELULOSA Y PAPEL 2008*. 2008c: Guadalajara, JL, Mexico, October 20 - 23.
28. RADTCHENKO, I.L., PAPASTAVROU, G., BORKOVEC, M., *Direct Force Measurements between Cellulose Surfaces and Colloidal Silica Particles*. *Biomacromolecules*. 2005. 6: p. 3057-3066.
29. DOBRYNIN, A.V., RUBINSTEIN, M., JOANNY, J.-F., *Adsorption of a Polyampholyte Chain on a Charged Surface*. *Macromolecules*. 1997. 30: p. 4332-4341.
30. DOBRYNIN, A.V., *Theory and simulations of charged polymers: From solution properties to polymeric nanomaterials*. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2008. 13: p. 376-388.
31. IBRAEVA, Z.E., HAHN, M., JAEGER, W., BIMENDINA, L. A., KUDAIBERGENOV, S.E., *Solution Properties and Complexation of Polyampholytes based on N,N-Dimethylallylammonium Chloride and Maleic Acid or Alkyl (Aryl) Derivatives of Maleic Acid*. *Macromol. Chem. Phys.*. 2004. 205: p. 2464-2472.
32. DOBRYNIN, A.V., OBUKHOV, S. P., RUBINSTEIN, M., *Long-Range Multichain Adsorption of Polyampholytes on a Charged Surface*. *Macromolecules*. 1999. 32: p. 5689-5700.
33. EVERAERS, R., JOHNER, A., JOANNY, J.-F., *Polyampholytes: From Single Chains to Solutions*. *Macromolecules*. 1997. 30: p. 8478-8498.
34. FLEER, G.J., COHEN STUART, M. A., SCHEUTJENS, J. M. H. M., COSGROVE, T., VINCENT, B., ed. *Polymers at Interfaces*. ed. C. Hall. 1993: London.
35. ENARSSON, L.-E., WÄGBERG, L., *Polyelectrolyte Adsorption on Thin Cellulose Films Studied with Reflectometry and Quartz Crystal Microgravimetry with Dissipation*. *Biomacromolecules*. 2009. 10(1): p. 134-141.
36. NOTLEY, S.M., BIGGS, S., CRAIG, V. S. J., WÄGBERG, L., *Adsorbed layer structure of a weak polyelectrolyte studied by colloidal probe microscopy and QCM-D as a function of pH and ionic strength*. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2004b. 6: p. 2379-2386.
37. ROJAS, O.J., CLAESSON, P.M., MULLER, D., NEUMAN, R.D., *The effect of salt concentration on adsorption of low-charge-density polyelectrolytes and interactions between polyelectrolyte-coated surfaces*. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1998. 205: p. 77-88.
38. SOLBERG, O., WÄGBERG, L., *Adsorption and flocculation behavior of cationic polyacrylamide and colloidal silica*. *Colloids and Surfaces A Physicochem. Eng. Aspects*, 2003. 219: p. 161-172.
39. LE BERRE, F., MALMSTEN, M., BLOMBERG, E., *Interfacial Properties of a Model Polyampholyte Studied by Surface Force Measurements, ESCA, and Ellipsometry*. *Langmuir*. 2001. 17: p. 699-704.
40. MAHLTIG, B., GOHY, J.-F., JÉRÔME, R., BELLMANN, C., STAMM, M., *Adsorption of block polyampholyte micelles in monolayers at the silicon water interface*. *Colloid Polym Sci* 2000. 278: p. 502-508.
41. MAHLTIG, B., JÉRÔME, R., STAMM, M., *Doublet polyampholytes at the silicon/water interface: Adsorption at various modified silicon substrates*. *Phys. Chem. Chem. Phys.*. 2001. 3: p. 4371-4375.
42. MAHLTIG, B.W. H.; HARRATS, C., MÜLLER-BUSCHBAUM, P., JÉRÔME, R.; STAMM, M., *Adsorption of polyampholyte copolymers at the solid/liquid interface: the influence of pH and salt on the adsorption behavior*. *Phys. Chem. Chem. Phys.*. 1999. 1: p. 3853-3856.
43. TRAN, Y., PERRIN, P., DEROO, S., LAFUMA, F., *Adsorption of Randomly Annealed Polyampholytes at the Silica-Water Interface*. *Langmuir*. 2006. 22: p. 75-3-7551.

# Enzymatic Application as a Pretreatment Step to Remove Cellulose Films from Sensors

Deusanilde J. Silva<sup>(1\*)</sup>, Orlando J. Rojas<sup>(2,3)</sup>, Martin A. Hubbe<sup>(2)</sup>, Song W. Park<sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> *Sao Paulo University, Campus Sao Paulo, Sao Paulo-SP-Brazil - [deusanilde@gmail.com](mailto:deusanilde@gmail.com)*

<sup>(2)</sup> *North Carolina State University, Raleigh-NC-United States of America*

<sup>(3)</sup> *Helsinki University of Technology, Espoo, Finland*

## ABSTRACT

In this work enzyme use is proposed as a pretreatment step to remove cellulose films from solid substrates or supports. Quartz crystal sensors and gold-coated wafers for work with quartz crystal microgravimetry and surface plasmon resonance, respectively, as well as other platforms common in reflectometry and other techniques, are usually coated with ultrathin films of cellulose for use in studies in the area of colloids and interfaces. In preparation for their reuse they usually need to be cleaned with one of the two treatments, either with hot acid or ammoniac solutions. Both treatments have shown some advantages and disadvantages for effective cellulose film removal. A mixture of cellulases from *Aspergillus* species is proposed as a pretreatment step to improve the release of the cellulose film from the surface of the respective substrate. Two concentrations of salt were considered in the enzymatic treatment, 1 and 10 mM NaCl, at constant enzyme solution concentration, temperature and pH. It was found that after 80 min, the contact angle for both salt concentrations reached a plateau. Use of ammoniac solution after the enzymatic treatment was found to be a very practical and safe way to remove the films from the solid surfaces. The suggested protocol is very reliable and it doesn't require long and complicated procedures. The average water contact angle after the application of the proposed enzymatic and ammoniac treatments (between 6° and 7°, respectively) was found to be satisfactory for the reuse of the sensors.

**Keywords:** *Enzymatic treatment, Chemical treatment, Cleaning protocol, Cellulose model films, Quartz crystal sensors.*

## INTRODUCTION

Cellulose is the most abundant natural, renewable, and biodegradable polymer, and it is synthesized by an enzymatic process. This polymer has been considered as an important raw material for many applications, e.g., in the production of second-generation alcohol. Studies of bio-processing enzymatic treatments of cellulosic raw materials are becoming more frequent. In those studies it is usual to use model surfaces made by cellulose films to evaluate physical-chemical phenomena (Edgar and Gray 2003; Fält et al. 2003; Tammelin et al. 2006; Habibi et al. 2007; Kontturi et al. 2008; Enarsson and Wågberg 2009).

Typical model surfaces consist of a small amount of chemically defined compounds that are deposited on a flat substrate (Kontturi et al. 2006). Three notable examples of cellulose-based model films are nanocrystals (Edgar and Gray 2003; Lefebvre and Gray 2005; Habibi et al. 2007; Turon et al. 2008), nanofibrillar cellulose (Ahola, 2008a,b; Aulin, 2009) and regenerated cellulose, the latter of which has been considered relative to its development (Gunnars et al. 2002 and 2003; Fält et al. 2004) and use (Silva et al. 2008a and 2008b; Enarsson and Wågberg 2009; Silva et al. 2009b and 2009c).

On the other hand, enzymes have recently become popular in cleaning products, as they are more environmentally-friendly and effective compared with various other components of detergent formulations. In some applications, e.g., dishes and cotton clothes, it is usual to find several cleaning detergents with some amount of lipase and cellulase enzymes in their compositions.

Gold sensors coated with ultra-thin cellulose films have been used for quartz crystal microgravimetry with energy dissipation (QCM-D) (Fält et al. 2003; Jeong 2006; Tammelin et al. 2006; Ahola et al. 2008a; Kontturi et al. 2008; Enarsson and

Wågberg 2009) in adsorption studies, as well as cellulose films coated on silicon oxide substrates for atomic force microscopy (AFM), in X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) (Edgar and Gray 2003; Lefebvre and Gray 2005; Habibi et al. 2007; Yokota et al. 2007), and cellulose on gold sensors for surface plasmon resonance (SPR) (Song 2008; Song et al. 2009). These are good examples of model surfaces that have been largely used in recent research related to surfaces.

Any complete study using quartz crystal microgravimetry to study cellulose surfaces will require several cellulose film coatings. This is because each trial requires a flat and uniform film having highly reproducible characteristics. This can increase the cost of the project considerably if each sensor surface is discarded after its use. Alternatively, to reuse the sensors it is necessary to remove the old cellulose film from their surfaces. In the literature there are two chemical treatments that have been considered with this aim in mind: an acid solution composed of sulfuric acid and hydrogen peroxide has been adopted by some authors (Tran et al. 2006; Ayres et al. 2007), and an ammoniac solution composed of ammonium and hydrogen peroxide has been also suggested by QCM-D manufacturers. The acid treatment uses an extremely strong and corrosive solution, and as such has to be handled in a cautious way. The ammoniac solution is not as strong as the acidic one. Although it is a general procedure recommended by the manufacturer to clean gold sensors, its efficiency in the removal of cellulose film is low. Frequently the residual fragments of cellulose film over the sensors have to be removed mechanically, with a risk of scratching the quartz crystal surface. Also someone has to spend considerable time to prepare fresh cleaning solutions. Both protocols place substantial time demands to finish the process. In this way, the reuse of these sensors has been a challenge for researchers.

Cellulase activities have been studied by using cellulose model films (Ahola et al. 2008b; Turon et al. 2008). Hydrolysis dynamics of the film at solid-liquid interfaces were clearly verified in real time by quartz crystal microgravimetry. This process proceeds by binding of the protein onto the cellulose model film surface, resulting in a decrease in vibrational frequency, and by simultaneous hydrolysis of the cellulose polymer in a reversible process with the frequency increasing, until reaching a plateau value.

In work concerning interfacial phenomena on polymeric organic thin films, Jeong studied the effect of hydrolysis conditions on cellulose film degradation (Jeong, 2006). The effects of pH (4.5, 7, and 10), temperature (28, 33, and 38 °C) and enzyme concentration (0.00056, 0.00167, and 0.005 %) on the enzymatic activity, which was verified by using quartz crystal microgravimetry with energy dissipation. The best enzyme activity condition was found to be at pH 4.5, with the highest temperature, and the highest enzyme solution concentration. For each variable studied the author fixed the best conditions for the other two.

Model films from native and amorphous celluloses were used by Ahola et al. (2008b) to investigate the dynamics and activities of mixture of cellulase enzymes in real time at different temperatures, starting with 20 up to 40 °C, and several cellulase solution concentrations, starting with 0.01% up to 0.5 % (v/v) (Ahola et al. 2008b). They found that the enzymatic degradation of the cellulose nanofibril films was very fast for the whole range of temperature. As the authors expected, faster rates of cellulose degradation were found at higher temperatures. The effect of enzyme solution concentration on the kinetics and degradation of cellulose nanofibril films was studied at 40°C, pH 5.0, and 0.1 mM ionic strength. The authors found that higher enzyme concentration did not dramatically increase the already fast degradation rate (Ahola et al. 2008b).

Based on the reported efficiency of enzyme activity to consume cellulosic materials, we suggest here an enzymatic protocol as a pretreatment step to remove cellulose from solid substrates. Therefore the main objective of this work is to propose an associated cleaning protocol, enzymatic, followed by a chemical treatment, to reuse sensors in a safe, convenient, and reproducible manner.

## **EXPERIMENTAL**

### **Materials**

A milli-Q unit was used as source of ultra pure water in all experiments. Sodium chloride was used as a supporting salt to adjust the ionic strength of the buffer solutions, 1 and 10 mM. 0.1N HCl was used to adjust the required pH, 4.5. All inorganic chemicals used in this work were analytical grade.

*Reuse of quartz gold crystal sensors coated with cellulose film*

For these experiments quartz gold crystal sensors coated with cellulose nanofilms after the polymer adsorption studies (Silva et al., 2009b) were selected (four for each salt concentration). Average contact angles of  $16^{\circ}\pm 1$  and  $22^{\circ}\pm 1$  were observed for 1 and 10 mM NaCl enzyme solutions on these surfaces, respectively.

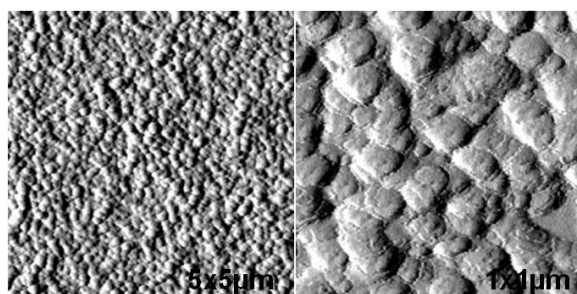
#### *Enzyme solution*

A cellulase enzyme mixture from *Aspergillus* species, supplied by Sigma (Sigma C2605-50 mL, 095K0723), was used in this work for the enzymatic hydrolysis.

### **Method**

#### *Cellulose thin film preparation*

Cellulose nanofilms that were used as surface models for polymer adsorption work with quartz crystal microgravimetry were prepared as described by Gunnars et al. (2002). The surfaces obtained after spin coating deposition consisted of flat, uniform and ultrathin films. The root mean square roughness of the dry model films were less than 5 nm as measured by tapping mode Atomic Force Microscopy (Figure 1), and the average contact angle measured after overnight drying in  $43^{\circ}\text{C}$  under vacuum, was around  $26^{\circ}$ .



**Figure 1** – Atomic force microscopy images of the cellulose film, 1x1  $\mu\text{m}$  and 5x5  $\mu\text{m}$  scan.

#### *Chemical treatment*

A hot ammoniac solution that is composed of  $\text{H}_2\text{O}$ , 50%  $\text{NH}_4$ , and 25%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , with the ratio of 10:1:2, v/v/v, respectively that is recommended by the sensors supplier, Q-



Sense, Sweden, to clean gold quartz crystal sensors without cellulose film, was used. This solution demands a long time to remove the film from the sensors. Sometimes it was necessary to change the solution three times and to remove some persistent residual fragments mechanically and very carefully with a cotton swab to avoid damages on the sensor surface. It was usual to spend 2 hours for cleaning four sensors each time.

#### *Enzymatic followed by chemical treatment*

The new protocol involves the immersion of the used cellulose-coated sensors in an enzymatic solution (0.01% v/v) under controlled conditions of pH, temperature and time of 4.5, 45°C and 80 min, respectively. Two salt concentration solutions were studied, 1 and 10 mM NaCl. After this pretreatment, the sensors were submitted to an ultrasonic bath and washed, followed by an immersion in an ammoniac solution during a short period of time (15 min), as suggested by the sensor vendor, Q-Sense. Based on the literature results (Jeong, 2006; Ahola et al. 2008b), the conditions of pH (4.5), temperature (45 °C) and enzyme solution concentration (0.01%) were adopted in the present study. An oven set at 45 °C was used for the enzymatic treatment experiments. The ultrasonic bath step for 20 min was an important one since it helped to release the fragments of the film. After the ammoniac treatment, the sensors were washed with milli-Q water and dried with nitrogen gas. The sensors used to prepare new cellulose films were submitted to UV-ozone treatment for 15 min before use.

#### *Contact angle measurement*

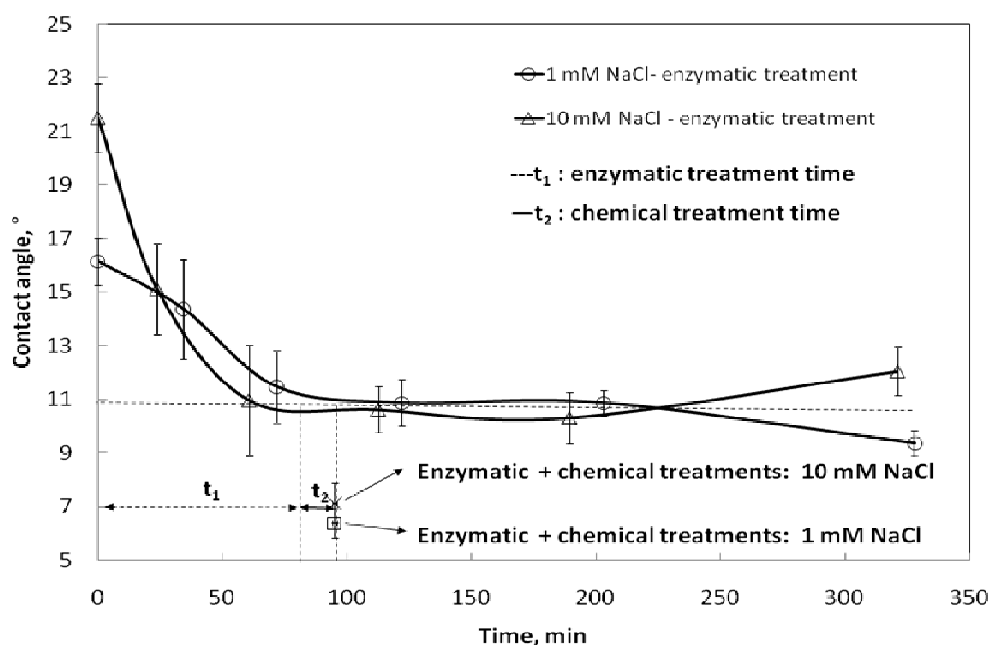
A contact angle goniometer with a water drop probe was used to measure the contact angle of the sensor surfaces. The contact angle was the average of the measurements in both sides.

## **RESULTS AND DISCUSSION**

Figure 2 shows the contact angle curves as a function of time for the proposed treatment in both conditions 1 mM and 10 mM [NaCl]. In this Figure  $t_1$  indicates the

time for the proposed treatment, that is, sensor immersed in enzymatic solution for 80 min, and  $t_2$  indicates 15 min for the sensor immersed in ammoniac solution. The symbol ( $\square$ ) in Figure 2 represents the application of 1 mM of the salt, whereas (x) represents the use of 10 mM salt.

In order to control the cleaning procedure for quartz crystals, we have employed the criterion of contact angle of the cleaned quartz crystal gold sensors to be between  $4^\circ$  and  $6^\circ$ , when applying ammoniac treatment only. Higher contact angle results were found in the present work for both conditions by using enzymatic treatment followed by ammoniac treatment,  $6^\circ$  and  $7^\circ$ , for 1 mM and 10 mM NaCl, respectively. When the sensors were reused several times, the surfaces could become more hydrophobic, and some damage or scratching could be observed because of use.



**Figure 2** – Effect of enzymatic treatment on the contact angle of the cellulose coated-gold sensor surfaces with time incubation.

Figure 2 shows that with the enzymatic treatment it was possible to clean the sensors, as indicated by relatively low and stable contact angles. For the two NaCl concentrations and different starting contact angles at least 80 min were necessary to reach the lowest contact angles with the enzymatic treatment (around  $11^\circ$ ). This result was close to that found by Jeong in his studies of enzyme activity in

regenerated cellulose film by using QCM-D at pH 4.5, 38 °C, and 0.005% enzyme solution concentration (Jeong 2006). On the other hand, the time found in this work was higher than that found by Ahola et al. (2008b) for nanofibril cellulose films, which was less than five minutes (Ahola et al. 2008b). These authors used a different cellulase solution mixture from that used in the present work, NS50013 cellulase complex from Novozymes (Celluclast™).

The proposed cleaning treatment resulted in sensor surfaces with a slightly higher water contact angle compared to that after ammoniac treatment only, 6°-7°, vs. 4°-6°, respectively. However, this enzymatic pretreatment followed by short time ammoniac treatment was found to be good enough for cleaning and reusing the sensors for the preparation of cellulose films suitable for the study of adsorption, degradation, and related effects.

## CONCLUSIONS

In this study an enzymatic application has been proposed as a pretreatment step to a chemical treatment to remove cellulose thin films from surface sensors. According to the results obtained, the following conclusions can be drawn:

- (1) The proposed enzymatic treatment was safer and placed less demand on researcher time when compared with the time required for use of ammoniac solution alone;
- (2) There was no significant difference between the final contact angle results for the two NaCl solutions employed after the enzymatic hydrolyses have reached plateau, 6° (1 mM), and 7° (10 mM);
- (3) The combination of two treatments, enzymatic and chemical, was found to be a safe and useful protocol to clean cellulose film sensors for purpose of their reuse. Also, the combined protocol reduces the risk of damaging the sensor surfaces and increases the expected number of times that they can be reused.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The financial support of CAPES, Brazilian Ministry of Education agency for graduate studies and the major scholarships, is acknowledged. The authors also would like to express their thanks to Xiaomeng for her assistance in AFM imaging.

## REFERENCES

- Ahola S, Österberg M, Laine J (2008a) Cellulose nanofibrils—adsorption with poly(amidamine) epichlorohydrin studied by QCM-D and application as a paper strength additive. *Cellulose* 15:303-314.
- Ahola S, Turon X, Österberg M, Laine J, Rojas OJ (2008b) Enzymatic hydrolysis of native cellulose nanofibrils and other cellulose model films: Effect of surface structure. *Langmuir* 24:11592-11599.
- Aulin C, Ahola S, Josefsson P, Nishino Y, Hirose Y, Österberg M, Wågberg L (2009) Nanoscale cellulose films with different crystallinities and mesostructures—Their surface properties and interaction with water. *Langmuir* 25: 7675-7685.
- Ayres N, Cyrus CD, Brittain WJ (2007) Stimuli-responsive surfaces using polyampholyte polymer brushes prepared via atom transfer radical polymerization. *Langmuir* 23:3744-3749.
- Edgar CD, Gray DG (2003) Smooth model cellulose I surfaces from nanocrystal suspensions. *Cellulose* 10:299–306.
- Enarsson L-E, Wågberg L (2009) Polyelectrolyte adsorption on thin cellulose films studied with reflectometry and Quartz Crystal Microgravimetry with dissipation. *Biomacromolecules* 10:134–141.
- Fält S, Wågberg L, Vesterlind E-L (2003) Swelling of model films of cellulose having different charge densities and comparison to the swelling behavior of corresponding fibers. *Langmuir* 19:7895-7903.
- Fält S, Wågberg L, Vesterlind E-L, Larsson PT (2004) Model films of cellulose II – Improved preparation method and characterization of the cellulose film. *Cellulose* 11:151-162.
- Gunnars S, Wågberg L, Cohen Stuart MA (2002) Model films of cellulose: I. Method development and initial results. *Cellulose* 9:239–249.
- Gunnars S, Wågberg L, Cohen Stuart MA (2003) Model films of cellulose: I. Method development and initial results. *Cellulose* 10:185.
- Habibi Y, Foulon L, Aguié-Béghin V, Molinari M, Douillard R (2007) Langmuir–Blodgett films of cellulose nanocrystals: Preparation and characterization. *Journal of Colloid and Interface Science* 316:388–397.
- Jeong C (2006) Interfacial phenomena on polymeric thin films. Dissertation, North Carolina State University.
- Kontturi E, Tammelin T, Österberg M (2006) Cellulose—model films and the fundamental approach. *Chem. Soc. Rev.* 35:1287–1304.
- Kontturi KS, Tammelin T, Johansson L-S, Stenius P (2008) Adsorption of cationic starch on cellulose studied by QCM-D. *Langmuir* 24:4743-4749.
- Lefebvre J, Gray DG (2005) AFM of adsorbed polyelectrolytes on cellulose I surfaces spin-coated on silicon wafers. *Cellulose* 12:127-134.
- Silva DJ, Hubbe MA, Park SW, Rojas OJ (2008a) Adsorption and viscoelastic properties of polyampholytes monitored by QCM-D. In: V Congreso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel. Guadalajara, JL, Mexico, October 20 - 23.
- Silva DJ, Rojas OJ, Hubbe MA, Park SW (2008b) Dynamics of polyampholyte adsorption on cellulose nanofilms. In: VII Annual Meeting of the Brazilian Materials Research Society (SBPMat). Guarujá, SP, Brazil, September 28 - October 2.
- Silva DJ, Rojas OJ, Hubbe MA, Park SW (2009c) Adsorption behavior of dry-strength polyampholytes as a function of solution pH. In: 42nd Pulp and Paper International Congress & Exposition. Sao Paulo, SP, Brazil, October 26 - 29. Accepted.
- Silva DJ, Rojas OJ, Park SW, Hubbe MA (2009b) Evaluation of adsorbed polyampholyte layers by using Quartz Crystal Microbalance In: 10th International Symposium on Process Systems Engineering - PSE2009. Salvador, BA, August, 16-20.
- Song J (2008) Adsorption of amphoteric and nonionic polymers on organic thin films, Dissertation, North Carolina State University.
- Song J, Liang J, Krause WE, Hinstroza JP, Rojas OJ (2009) Development and characterization of thin polymer films relevant to fiber processing. *Thin Solid Films* 517:4348-4354.
- Tammelin T, Saarinen T, Österberg M, Laine J (2006) Preparation of Langmuir/Blodgett-cellulose surfaces by using horizontal dipping procedure. Application for polyelectrolyte adsorption studies performed with QCM-D. *Cellulose* 13:519–535.
- Tran Y, Perrin P, Deroo S, Lafuma F (2006) Adsorption of randomly annealed polyampholytes at the silica-water interface. *Langmuir* 22:7543-7551.
- Turon X, Rojas OJ, Deinhammer RS (2008) Enzymatic kinetics of cellulose hydrolysis: A QCM-D study. *Langmuir* 24:3880-3887.
- Yokota S, Kitaoka T, Wariishi H (2007) Surface morphology of cellulose films prepared by spin coating on silicon oxide substrates pretreated with cationic polyelectrolyte. *Applied Surface Science* 253:4208–4214.

## Effect of Charge Asymmetry on Adsorption and Phase Separation of Polyampholytes on Silica and Cellulose Surfaces

Junlong Song,<sup>1,†</sup> Takashi Yamaguchi,<sup>1</sup> Deusanilde J. Silva,<sup>2</sup> Martin A. Hubbe,<sup>1</sup> and Orlando J. Rojas<sup>3,†2</sup>

*Department of Forest Biomaterials, North Carolina State University, Campus Box 8005, Raleigh, North Carolina 27695-8005, Nippon Paper Industries Co., Ltd., 1-2-2, Hitotsubashi, Chiyoda-ku, Tokyo 100-0003, Japan, Department of Chemical Engineering, Polytechnic School of São Paulo University, SP, Brazil, and Department of Forest Products Technology, Faculty of Chemistry and Materials Sciences, Helsinki University of Technology, P.O. Box 3320, FIN-02015 TKK, Espoo, Finland*

Received: September 18, 2009; Revised Manuscript Received: October 28, 2009

The relation between the properties of polyampholytes in aqueous solution and their adsorption behaviors on silica and cellulose surfaces was investigated. Four polyampholytes carrying different charge densities but with the same nominal ratio of positive to negative segments and two structurally similar polyelectrolytes (a polyacid and a polybase) were investigated by using quartz crystal microgravimetry using silica-coated and cellulose-coated quartz resonators. Time-resolved mass and rigidity (or viscoelasticity) of the adsorbed layer was determined from the shifts in frequency ( $\Delta f$ ) and energy dissipation ( $\Delta D$ ) of the respective resonator. Therefore, elucidation of the dynamics and extent of adsorption, as well as the conformational changes of the adsorbed macromolecules, were possible. The charge properties of the solid surface played a crucial role in the adsorption of the studied polyampholytes, which was explained by the capability of the surface to polarize the polyampholyte at the interface. Under the same experimental conditions, the polyampholytes had a higher nominal charge density phase-separated near the interface, producing a soft, dissipative, and loosely bound layer. In the case of cellulose substrates, where adsorption was limited, electrostatic and polarization effects were concluded to be less significant.

### Introduction

Polyampholytes are charged macromolecules carrying both acidic and basic groups. Under appropriate conditions, these macromolecules dissociate in aqueous solution, producing ionic groups on the polymer chains and the respective counterions in solution. If the ionic groups on the polymer chain are weak acids or bases, then the net charge of the polyampholyte can be changed by varying the pH of the aqueous medium. Close to the isoelectric pH, they exhibit a small net charge and display the characteristic properties of polyampholytes.<sup>1–10</sup> For example, the degree of extension of polyampholytes close to the charge-balanced state tends to increase with increasing salt concentration. At the isoelectric pH, the amounts of positive and negative charges on the polyion are balanced (charge symmetry), giving a net charge of zero. However, under conditions of pH where there is high charge asymmetry (well above or below the isoelectric point), polyampholytes behave similarly to simple polyelectrolytes.

Due to the unique properties of polyampholytes, they have found promise in applications involving wetting, lubrication, adhesion, and other phenomena.<sup>11–15</sup> Polyampholytes are used to control the colloidal stability of dispersions in wastewater treatment and other applications involving aqueous mixtures.<sup>12,16</sup>

It has been demonstrated that polyampholytes provide superior strength improvements for paper manufacture, compared to the addition of simple polyelectrolytes.<sup>14,15,17–20</sup> Finally, synthetic polyampholytes have been reported as electrical analogues of proteins.<sup>12</sup> Therefore, understanding the behavior of polyampholytes with defined charge balance and structure can be expected to also shed light on biomacromolecular adsorption at interfaces.

There is a need for characterizing polyampholyte adsorption that will lead to new functional materials and performance. Despite the existence of several theoretical and computational reports on their behaviors at solid interfaces,<sup>2,3,6,7,10,22–25</sup> experimental data to critically test the proposed theories and to directly allow the elucidation of the complex polyampholyte adsorption are still lacking.<sup>16,27</sup>

Several methods are available to study polymer adsorption on planar surfaces. These include radio labeling,<sup>28</sup> reflectance FTIR,<sup>29</sup> *in situ* ellipsometry,<sup>30</sup> and surface plasmon resonance.<sup>31–33</sup> However, the main technique employed in our experiments consisted of quartz crystal microgravimetry. The mechanical oscillatory nature of quartz resonators enabled the measurement of unique properties such as the viscoelasticity of adsorbed polymer layers, in addition to the mass uptake on the solid surface.<sup>34–39</sup>

A series of experiments with synthetic, random polyampholytes having increasing total nominal charge densities (at a constant ratio of cationic to anionic monomeric groups and molecular mass) was conducted. Silica and cellulose carrying negative electrostatic charges (but with different densities) were used as substrates for adsorption. The effect of the pH of the adsorbing polymer solution (and thus the polymer charge

<sup>†</sup> Corresponding author. Tel.: +1-919-515-7494. Fax: +1-919-515-6302. E-mail: o.rojas@ncsu.edu.

<sup>1</sup> North Carolina State University.

<sup>2</sup> Nippon Paper Industries Co., Ltd.

<sup>3</sup> Polytechnic School of São Paulo University.

<sup>4</sup> Helsinki University of Technology.

<sup>†</sup> Present address: College of Light Industry, Nanjing Forestry University, Nanjing, Jiangsu, 210037 China.

TABLE 1: Acrylamide-Based Polyampholytes (PAmp2, 4, 8, and 16) and Simple Polyelectrolytes (Cat and An)<sup>a</sup>

sample	polymer type	cationic groups (mol %)	cationic groups, NMR (mol %)	anionic groups (mol %)	anionic groups, NMR (mol %)	viscosity <sup>c</sup> (mPa·s)	$M_w^d$ ( $10^6$ Da)
PAmp2	ampholytic	2.5	2.6	2	2.4	5300	2.95
PAmp4	ampholytic	5	5	4	4.4	4900	2.85
PAmp8	ampholytic	10	9.5	8	9.6	4000	2.90
PAmp16	ampholytic	20	18	16	16.8	2400	2.93
Cat	cationic	5	5	0	(1.2)	3600	2.98
An	anionic	0.5	0.5	4	3.6	5300	3.23

<sup>a</sup>Note that in the case of the polyampholytes the % mol ratio for cationic-to-anionic groups was kept constant at 5:4, and the molecular weight was approximately the same for all polymer samples (<sup>b</sup>). <sup>b</sup>Note that in the text the charge density of the polyampholyte samples is referred to as "nominal charge density" to indicate the presence of functional groups that can become charged, depending on the solution conditions (pH, etc.). <sup>c</sup>Solution with 15% polymer measured at 25 °C and 100 s<sup>-1</sup>. <sup>d</sup>SEC-LALLS-VIS (TDA-302, Viscotek).

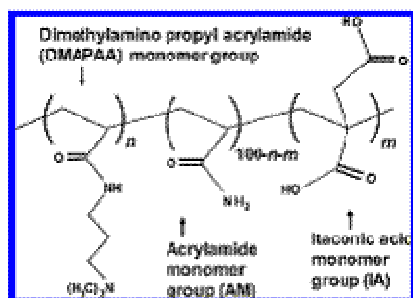


Figure 1. Molecular structures of monomers (DMAPAA, IA, and AM) in random polyampholytes prepared by free-radical polymerization. The subscripts "n" and "m" stand for the number percent of monomer units in random positions.

asymmetry) or the dynamics and extent of adsorption was investigated. The main aim of this research was to clarify the relationship between the charged nature of the polymers and the adsorption and conformation of the respective adsorbed layers. An additional question to be elucidated was whether the relationship between the bulk and the surface behavior of polyampholytes is comparable to those of neutral polymers as well as simple polyelectrolytes.

### Experimental Section

**Polyampholytes and Simple Polyelectrolytes.** Polyampholyte and polyelectrolyte samples were prepared by free-radical polymerization, giving a final content of charged monomers as indicated in Table 1. A representative structure of the random, amphoteric terpolymers used is shown in Figure 1. Their preparation and characterization was addressed in detail in ref 20. The cationic monomer was *N*-[3-(*N,N*-dimethylamino)propyl]acrylamide (DMAPAA), a tertiary amine. The anionic monomer was a dicarboxylic acid, methylene butanedioic acid, also known as itaconic acid (IA). In each case, the balance amount of neutral acrylamide (AM) monomer was added to comprise 100% on a molar basis. The percentages of each monomer and molecular weight for the four polyampholytes and the cationic and anionic samples along with experimental values obtained via NMR are summarized in Table 1, which also lists other physical characteristics. All the polymers were expected to be random with regard to the distribution of different monomers in the macromolecular structure, but no attempt was made to confirm this characteristic.

Inorganic chemicals, including hydrochloric acid, sodium hydroxide, sodium chloride, and sodium sulfate were of reagent grade and acquired from Aldrich. All experiments were

performed with deionized water from an ion-exchange system (Pureflow, Inc.) followed by a Milli-Q Gradient unit (resistivity >18 MΩ).

The pH at the isoelectric point (IEP) for PAmp16 was found to be 7.3 at 10 mM salt concentration, as determined by polyelectrolyte titration with polyvinyl sulfate (potassium salt) to a neutral streaming current end point using a Műtek PCD-04 charge analyzer from BTG. The IEPs for the other polyampholyte samples (PAmp 2, 4, 8) were all close to neutral pH. Solution viscosities were obtained with a Brookfield model B8L viscometer (Tokimec, Inc.) at approximately 15% solids at 25 °C. Molecular weight was obtained via multiangle light scattering with a SEC-LALLS-VIS (TDA-302, Viscotek) (see Table 1).

A DAWN laser photometer and an OPTILAB interferometric refractometer of Wyatt Technology Corporation were employed to measure the radius of gyration of PAmp4 under three conditions of pH (4, 7, and 10). These acidic, neutral, and basic conditions were used to produce Zimm plots from the static light scattering data. The radius of gyration ( $R_g$ ) of PAmp4 in aqueous solution at pH 4, 7, and 10 was  $95 \pm 6$ ,  $69 \pm 7$ , and  $182 \pm 36$  nm, respectively. The hydrodynamic diameter and turbidity of the polymer with the highest charge density, PAmp16, were measured as a function of pH using a dynamic light scattering system (Beckman Coulter N4 Plus) with a 10 mW Helium-Neon laser ( $\lambda = 632.8$  nm) as a light source. The measurements were performed at a PAmp16 concentration of 336 mg/L in 10 mM NaCl solution. A maximum in the hydrodynamic radius was observed at around the IEP, while the turbidity reached relative maxima at values of pH slightly below or above the IEP. This could be interpreted as being due to the association between macromolecules that formed aggregates with the pH approaching the IEP since the electrostatic repulsion is expected to be limited at this point. Far from the IEP and because of the attraction by local positive and negative groups, the polyampholyte molecules contracted and assembled into coils. Also, the viscosity of the polymer solutions decreased with increased polymer charge density, as observed from viscosity data reported in Table 1, which is consistent with the characteristic tendency of polyampholytes to contract when they are less charged.

The relation between pH and the macromolecular size was consistent with the theoretical work of several authors, who indicated that polyampholytes contract into coiled conformations in the vicinity of their IEP but expand by the effect of the charge asymmetry at extreme pH conditions.<sup>1,3,22</sup>

**Silica and Cellulose Substrates.** The substrates used in this investigation consisted of AT-cut quartz sensors coated with gold (fundamental frequency of 5 MHz) for use in a quartz crystal microgravimetry. These sensors were also coated with

silica or cellulose layers. Silica-coated crystals, available commercially from Q-Sense (Gothenburg, Sweden), were cleaned by immersion in 2% sodium dodecyl sulfate solution for at least 30 min, followed by double rinsing with Milli-Q grade water and drying with nitrogen. Just before use, the silica-coated crystals were treated with UV-ozone for 10 min to oxidize impurities and to activate silanol groups on the surface. The type and magnitude of the charges on the silica surfaces depended on their conditioning, the pH of the surrounding aqueous medium, and the background electrolyte (type and concentration). For example, Radtchenko et al. determined a charge density of colloidal silica probes of  $-0.4$  and  $-2$  mC/m<sup>2</sup> at pH 4 and 9.5, respectively, by using AFM force measurements against flat silica.<sup>40</sup>

Cellulose thin films were produced from microcrystalline cellulose (Avicel purchased from Fisher). The films were spin coated from NMMO solution on the silica-coated sensors. The protocol followed in the manufacture of the cellulose films, and their quality has been addressed in detail elsewhere.<sup>41–43</sup> Comparatively, the charge density of cellulose is much lower than that of silica.<sup>40,44,45</sup> For example, surface charges of  $-0.21$  and  $-0.80$  mC/m<sup>2</sup> at pH 4 and 9.5, respectively, were obtained by fitting AFM force profiles to the DLVO equation in the case of cellulose films spin-coated from LiCl/*N,N*-dimethylacetamide solution.<sup>40</sup>

**Quartz Crystal Microbalance Measurements.** Adsorption experiments with the polyampholytes and the simple polyelectrolytes were conducted on a quartz crystal microbalance (QCM) with dissipation monitoring, QCM-D Q300 model (Q-Sense, Gothenburg, Sweden), while experiments on the effect of pH on adsorption were conducted with a QCM-D E4 model (Q-Sense, Gothenburg, Sweden) run under continuous flow configuration. The principles of this technique can be found in refs 38, 39, and 46. In the case of adsorbed rigid layers, the Sauerbrey equation that relates the change in the mass of the sensor ( $\Delta m$ ) and the recorded change in its oscillation frequency ( $\Delta f_n$ ) can be applied

$$\Delta m = c \frac{\Delta f_n}{n}$$

where  $n$  is the overtone number ( $n = 1, 3, 5,$  and  $7$ ) and  $c$  is a constant representing the mass sensitivity at 5 MHz. For the used crystals, the mass sensitivity is  $-0.177$  mg m<sup>-2</sup> Hz<sup>-1</sup>.<sup>38</sup> The energy dissipation  $D$  in QCM-D measurements is inversely proportional to the oscillating decay time constant  $\tau$  of the crystal and can be calculated according to<sup>39</sup>

$$D = \frac{1}{\pi f \tau}$$

where  $\tau$  is obtained by periodically disconnecting the oscillating crystal from the driver circuit via a computer-controlled relay during which the amplitude of the crystal oscillation decays exponentially in time. The crystals were mounted in a thermostated liquid chamber, designed to provide a rapid, nonperturbing exchange of the liquid in contact with the active side of the sensor.

In a typical experiment, the QCM adsorption module and mounted sensor were let to stabilize with a background electrolyte solution (0.1 mM NaCl, unless stated otherwise), which was injected continuously at a flow rate of 0.12 mL/min. The constant  $f$  and  $D$  signals were offset to zero frequency and dissipation, which were then monitored for an additional 10 min to obtain the experimental baseline. Thereafter, one milliliter of freshly prepared polymer solution (0.1  $\mu$ g/L

concentration, in the same background electrolyte) was injected at a flow rate of 0.12 mL/min. The frequency and dissipation were monitored until constant values were reached. Following, a 3 mL buffer solution was used to rinse the adsorbed layer at the same flow rate. The system employed allowed for the measurement of up to four harmonics. In this study, the frequency and dissipation responses were recorded at ca. 15, 25, and 35 MHz, corresponding to the third, fifth, and seventh overtones ( $n = 3, 5,$  and  $7$ , respectively). Only the normalized frequency and the dissipation shifts ( $\Delta f_n/n$  and  $\Delta D$ , respectively), corresponding to the third overtone ( $\Delta f_3/3$  and  $\Delta D_3$ ), are presented in the discussion below.

It should be noted that the Sauerbrey relation does not apply to viscoelastic or soft adlayers since they may not fully couple with the motion of the sensor; i.e., the frequency change can be affected by the mechanical properties of the film, including the shear modulus and viscosity. In such cases, the Sauerbrey equation tends to underestimate the calculated mass, and therefore viscoelastic models such as that of Voigt<sup>47–49</sup> have been recommended. Here the viscoelastic system is conceptualized as a spring and dashpot corresponding to the elastic (storage) and inelastic (damping) behavior of the material. The energy losses (dissipation  $D$ ) and the shift in frequency for the different overtones were therefore collected and fitted to the film viscosity, shear modulus, thickness, and density of the adsorbed layer using QTools software (Q-Sense). More details on this approach can be found elsewhere.<sup>47,48</sup>

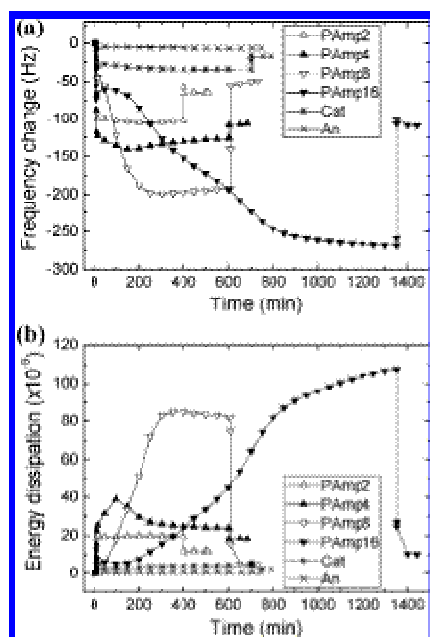
## Results and Discussion

**Polyampholyte Adsorption on Silica Surfaces. Dynamics of Adsorption.** We first discuss the dynamics and extent of adsorption for all polyampholytes and simple polyelectrolytes at a pH of 7 (which is close to the IEF for the amphoteric polymers) with focus on the effect of the nominal charge density of the macromolecules. In later sections, we introduce the effect of pH of the adsorbing polyelectrolyte solution on the extent of adsorption and adsorbed layer viscoelasticity. Figure 2 shows the QCM profiles corresponding to the adsorption of polyampholytes PAMP2, PAMP4, PAMP8, and PAMP16 as well as the simple polyelectrolytes "Cat" and "An" on silica at a solution pH of 7. The general features of the  $\Delta f$ - $t$  curve as a function of adsorption time at other pH values (pH 4 and 10) followed similar trends and are not presented here for brevity.

At first, when the polymers were injected into the adsorption unit, the molecules adsorbed rapidly on the silica surface, presumably driven by net entropy gain in the system when the counterions in the polymer and the surface were released, upon adsorption. In this initial stage, all the polymers exhibited similar adsorption rates (similar slopes in the  $\Delta f$ - $t$  curves during the first seconds). Following the initial, fast adsorption, a slower adsorption dynamics was observed for the polyampholytes of higher nominal charge density (PAMP8 and PAMP15).

It was observed that the polymers carrying higher nominal charge density were adsorbed in larger amounts. In other words, they adsorbed in the form of layers that effectively reduced the resonance frequency of the sensor. This is in contrast with the behavior of simple polyelectrolytes that adsorbed on oppositely charged surfaces to a lesser extent with increased charge density.<sup>50–52</sup> In fact, distinctive differences in the extent and dynamics of adsorption of polyampholytes and single polyelectrolytes were observed, as shown in Figure 2.

Interestingly, the simple cationic polyelectrolyte Cat reached a (relatively small) frequency plateau much faster than any of the other adsorbing polymers. Furthermore, there was an obvious



**Figure 2.** Changes in QCM frequency (a) and energy dissipation (b) for polyampholytes PAMP2, PAMP4, PAMP8, and PAMP16 and simple polyelectrolytes Cat and An (see Table 1) adsorbing from aqueous solution at pH 7 on silica. The different systems were rinsed with background electrolyte (polymer-free, 0.1 mM NaCl solution) solution after the respective signal became stabilized (at different times, depending on the polymer). This is indicated by a steep change in  $f$  and  $D$ .

difference between the nominal low and high charge density polyampholytes: in the first case (PAMP2 and PAMP4), a maximum adsorption was reached relatively faster with only small frequency shifts after reaching a plateau value. However, for the highly charged polyampholytes (PAMP8 and PAMP16), constant frequency was reached only after a long time. In the case of PAMP16, extremely long times, of over 20 h, were required for the frequency to become constant. It is proposed that this phenomenon is caused by slow accumulation and conformational changes of the polyampholyte at the interface. This hypothesis is also supported by observing the changes in energy dissipation (Figure 2b). The dissipation value increased with the nominal charge density of the polymers. The energy dissipation for adsorbing polyampholytes PAMP8 and PAMP16 was much larger than for polyampholytes PAMP2 and PAMP4. They were also larger than for the simple polyelectrolytes. If one takes a larger dissipation value as an indication of a thicker, softer layer, the dissipation results were therefore consistent with the formation of a highly dissipative layer.

The experiments presented in Figure 2 included a rinsing step with excess background electrolyte solutions that were effective in removing excess (loosely adsorbed) polymers from the interface. As a result, a second "plateau" frequency was reached after rinsing, and it was taken as indicative of the effective (or irreversible) amount of polymer adsorbed.

The dissipation values for all the polyampholytes were very high. For rigid, ultrathin, and evenly distributed adsorbed layers, the Sauerbrey equation describes a proportional relationship between the adsorbed mass ( $\Delta m$ ) and the shift of the QCM crystals' resonance frequency ( $\Delta f$ ). On the other hand, if the

adsorbed material exhibits a viscoelastic behavior, such as for layers of proteins or DNA, substantial deviations from the Sauerbrey equation are expected to occur.<sup>36,38,53,54</sup> Our results fall in the latter category. Dissipation values after polyampholyte adsorption were as high as  $200 \times 10^{-6}$ . However, after rinsing, a sharp drop in dissipation was always observed, indicative of extensive removal of loosely bound molecules, especially in the case of PAMP8 and PAMP16.

Because the Sauerbrey approximation could not be applied for accurate calculation of the adsorbed mass, we used the Voigt model to calculate the thickness and mass of the adsorbed layers (for both polyampholytes and polyelectrolytes). The procedure for fitting the experimental data to this model is described in ref 47. In Figure 3, the thicknesses of low (PAMP2) and high (PAMP8) charge density polyampholytes are presented to illustrate how the adsorption mechanism compares in these two cases. The solid and dashed lines illustrate the thickness calculated by the Sauerbrey and the Voigt model, respectively. Even with a less dissipative adsorbed layer such as that produced by PAMP2, the Sauerbrey value was only half of the Voigt thickness. For swollen adsorbed polymer layers, such as that for PAMP8, larger differences were obtained (the Sauerbrey thickness was ca. one fourth of the Voigt value).

At pH 7 (as well as at the other values of solution pH), the surface was negatively charged since the IEP for silica is close to pH 2. Thus, it is expected that the cationic groups were responsible for the adsorption on silica, especially in the case of high charge density polyampholytes and simple polyelectrolytes. It can be hypothesized that negative groups of the polyampholytes can be enriched on the side facing the bulk solution. In turn, these negative groups could interact with available cationic groups in neighboring polymers, giving rise to in further adsorption phase separation or microprecipitation close to the surface. It is worth noting that turbidity measurements did not reveal detectable changes in light transmission when any of the polymer solutions were tested (at the same concentration and solution pH and ionic strength); therefore, macroprecipitation can be ruled out in all cases. Interestingly, from Figure 2 (right) two different events occurring in the case of PAMP8 adsorption can be observed: a relatively fast adsorption (time less than 100 min) that is followed by a very slow mass buildup (reaching ca. 100 nm Voigt thicknesses). However, the extra amount of polymer that accumulated in the second phase was rinsed off rather quickly and effectively, and the residual mass after rinsing was similar to that observed at the end of the first adsorption phase (with a ca. 10 nm Voigt thickness). Therefore, it is hypothesized that the initial adsorbed layer was dense, and because of excess electrostatic charges the initial adsorbed layer was able to interact with other polyampholyte molecules in solution, thereby producing a phase separation or microprecipitation with loosely bound molecules. These observations are in striking contrast with the behavior of simple polyelectrolytes and also with polyampholytes with lower charge density, for example, PAMP2 (Figure 3, left) and PAMP4 that showed an adsorption kinetics that was quite fast, with no phase separation, as described above.

In passing, we note that changes of the solution bulk density and viscosity before and after rinsing are expected to contribute to a shift in frequency; however, this change was calculated to be small for the low polymer concentrations used in our experiments. Therefore, the observed changes are taken as the result of differences in mass in the interfacial region, next to the silica surface.



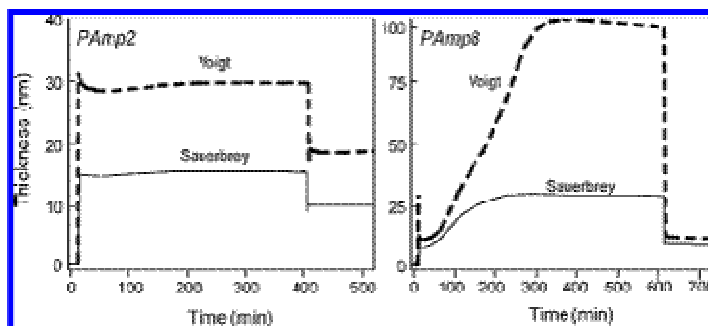


Figure 3. Comparison of adsorbed layer thickness calculated by Sauerbrey and Voigt models for polyampholytes of low (PAmp2, left) and high (PAmp8, right) nominal charge density on silica. In the left figure, PAmp2 was introduced soon after 0 min time, and rinsing with background electrolyte was performed at ca. 400 min. In the case of PAmp8 (right), rinsing was performed at ca. 600 min after injection.

Conditions of charge symmetry at neutral pH (close to the IEP) favor the contraction of the polyampholyte molecules to form globules that could accumulate at the interface. However, the same responses as described before were observed under solution conditions leading to charge asymmetry of the polyampholytes at pH 4 and 10, which favors chain expansion. Therefore, the slow changes in frequency observed upon polymer adsorption occurred regardless of the pH conditions. The existence of a phase separation or a microprecipitation zone before rinsing is therefore proposed to explain the observed changes in QCM measurements, for polyampholytes of high nominal charge density. The effect of rinsing suggests that the attraction forces between the initial, strongly adsorbed layer (formed during the first, fast phase) and neighboring macromolecules in solution (accumulated slowly during the second phase) were too weak to withstand the ensuing shear and dilution effects upon rinsing.

No simple relationship was found between the adsorbed amount after rinsing and the nominal charge density of the polyampholytes. In general, it is expected that a cationic polyelectrolyte is able to neutralize the surface charge much more efficiently than a typical polyampholyte. In the case of adsorbing polyampholytes, this neutralization process is likely to depend on the available charged groups of the macromolecule. As discussed previously, polyampholytes tend to form globules when the medium pH is close to the IEP. Therefore, the available charged groups that are able to neutralize the surface charge are highly dependent on the conformation of such structures. The net adsorption after rinsing depends not only on the charge properties of surface and those of the polyampholytes but also on the conformation of the adsorbed layers. Since polyampholytes can be expected to become reorganized under the charge-induced electrostatic fields, the net adsorption after rinsing may also depend on the dynamics of adsorption. The relationship between the initial structure of the adsorbed layer, the balance of forces, and their changes upon rinsing is a very complicated issue that deserves further investigation.

**Conformation of Adsorbed Layer and Phase Separation.**  $\Delta D-\Delta f$  plots have been found useful in interpreting the adsorption mechanism when following the adsorption process.<sup>26,39,53,54</sup> The changes in slope in  $\Delta D-\Delta f$  plots provide information about changes in conformational regimes of the adsorbing species. Figure 4 shows the relation between dissipation and frequency changes for polymer adsorption on silica from solution at pH 7. It is noted that for adsorption at pH 4 or 10 the  $\Delta D-\Delta f$  plots exhibited similar trends: At the beginning of the adsorption process, all polymers investigated, polyam-

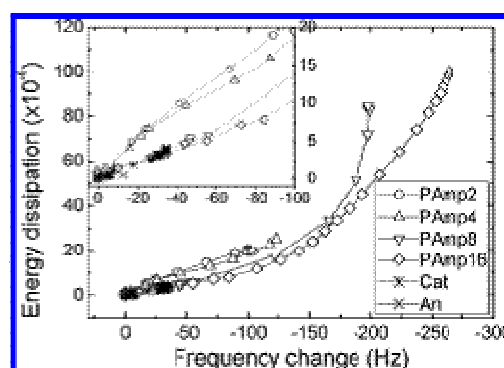


Figure 4.  $\Delta D-\Delta f$  profile during adsorption on silica from aqueous solution of polyampholytes and polyelectrolytes at pH 7. Data were recorded until adsorption plateau and before applying a rinsing step.

pholytes and polyelectrolytes, produced a linear  $\Delta D-\Delta f$  profile (see inset of Figure 4). The magnitude of the  $\Delta D/\Delta f$  slope followed the same order as the nominal charge density of the polyampholytes. PAmp2 showed the steepest  $\Delta D-\Delta f$  slope, indicating the buildup of a soft adsorbed layer, while the opposite was true in the case of PAmp16. This indicates that at least initially the higher charge density polyampholytes adsorb fast, as a compact layer. The cationic polyelectrolyte had a similar slope to that of PAmp16. On the other hand, the anionic polymer produced little changes in  $f$  and  $D$  (yielding only a "point" in the  $D-f$  profile) due to the fact that adsorption was negligible.

As the adsorbed mass increased, the changes in the  $\Delta D/\Delta f$  slopes differed for polyampholytes with low and high nominal charge densities. For polyampholytes with low charge density, for example, PAmp2 and PAmp4, as well as the cationic polyelectrolyte, the linear  $\Delta D-\Delta f$  profile was still observed. On the other hand, polyampholytes with high charge density, for example, PAmp8 and PAmp16, showed a distinctive increase in slope with increased  $\Delta f$ . Before rinsing, the viscoelasticity of the adsorbed film increased extensively, and a large amount of coupled water contributed to the observed high-energy dissipation. These observations agree with our earlier discussion that a phase separation in the case of polyampholytes of high charge density took place at the interface.

**Adsorption of Polyampholytes on Cellulose Thin Films.** Adsorption of the studied polyampholytes on cellulose surfaces was also investigated. Figure 5 illustrates the changes in QCM

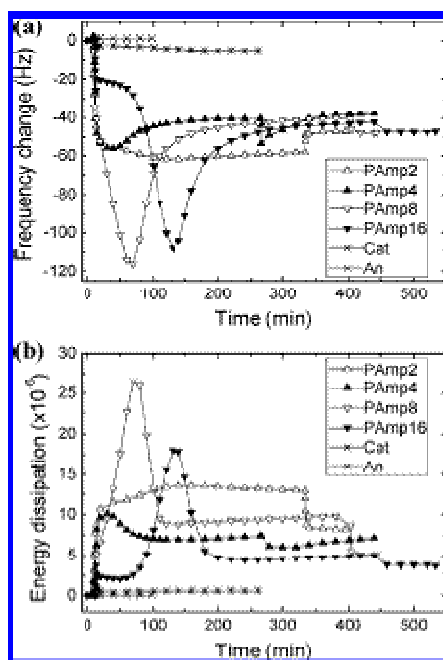


Figure 5. Changes in QCM frequency (a) and energy dissipation (b) for polyampholytes PAmP2, PAmP4, PAmP8, and PAmP16 and simple polyelectrolytes Cat and An (see Table 1) adsorbing from aqueous solution at pH 7 on thin films of cellulose.

frequency and dissipation with adsorption time after the different polymer solutions at pH 7 were contacted with cellulose.

The observed adsorption behavior was quite different from that presented for silica surfaces. These experiments were performed at least two times each, and the same trends were observed, albeit small differences in the numerical values of frequency and dissipation could be recorded. First, the extent of adsorption was much lower on cellulose compared to the case of silica surfaces. Second, for adsorption plateau the dissipation values were much higher. Additionally, frequency and dissipation curves revealed a distinctive change at some point during the adsorption process in the case of polyampholytes PAmP4, 8, and 16: A dip in QCM resonance frequency (corresponding to a maximum in energy dissipation) (see Figure 5). These changes during adsorption can also be seen in the  $\Delta D - \Delta f$  profiles (not shown).

Why did layer reorganization occur distinctly in the case of cellulose substrates, as compared to silica surfaces? Several hypotheses could be suggested. A possible explanation is that after the initial, fast adsorption of the PAmP macromolecular reformation or reorganization of the adsorbed species or the substrate occurred. Besides the difference in charge densities for silica and cellulose, it is worth noting that while the silica surface is impenetrable cellulose can be compliant and undergo additional swelling in response to events occurring around it. Because of the intrinsic nature of the cellulose, it could be argued that it may become detached from the substrate. However, extensive evidence from AFM imaging from many other experiments, conducted under severe conditions of pH and ionic strength, confirmed the robustness of the thin films of cellulose. Therefore, a likely explanation is conformational changes of the adsorbed polymer layer. Alternatively, it is

TABLE 2. Changes in Frequency and Dissipation upon Adsorption on Silica of PAmP4 from Aqueous Solution at pH Ranging from 4 to 10 (Data Recorded before Rinsing)

$\Delta f_s$ and $\Delta D_s$ at plateau adsorption	pH solution during adsorption of PAmP4						
	4	5	6	7	8	9	10
$\Delta f_s$	-31	-71	-74	-95	-104	-92	-44
$\Delta D_s$	5.9	18	25	33	30	22	7.8

possible that water was released from the cellulose substrate when its charges were neutralized by the adsorbing polymer, as recently shown by other authors,<sup>55,56</sup> and as discussed in light of the work by Kabanov et al.<sup>57</sup> for systems involving linear polyions and oppositely charged swollen polyelectrolyte networks.

Finally, it has recently been established that the polarization of polyampholyte chains was responsible for their adsorption on charged surfaces, resulting in the formation of multilayers.<sup>11,58–61</sup> Dobrynin, Rubinstein, and Joanny proposed that such a mechanism involved induced polarization of the chains in the electrostatic field extending from charged surfaces.<sup>59</sup> In such situations, the charge density of the surface plays an important role. Arguably, since cellulose surfaces have a lower charge density compared to that of silica surfaces,<sup>40,62,63</sup> it is to be expected that the conformation of adsorbed polyampholytes will be different in these cases. With increased surface charge density, different adsorption regimes (such as the pole, fence, and pancake) are expected, as proposed elsewhere.<sup>1</sup> The net result is the formation of a loose adsorbed layer on cellulose with little restriction to reorganization of the charged groups. However, further experiments are needed to reach definite conclusions and especially to elucidate the nature of the frequency and dissipation discontinuities shown in Figure 5.

**Effect of Solution pH on Polyampholyte Adsorption.** The  $\Delta f - \Delta D$  profiles obtained during the adsorption of different polyampholytes in the pH range from 4 to 10 are reported below. In these experiments and compared to those reported earlier, different aqueous background electrolyte type and concentration were used (5 mM  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). We first present the effect of pH on the adsorption behavior of PAmP4 on silica, as can be observed in Table 2.

The data in Table 2 do not reveal the time required for PAmP4 to reach the plateau adsorption; however, we point out that in neutral pH such a condition was reached after significantly longer times, as compared to adsorption from solution at either lower or higher pH values. The IEP for PAmP16 was 7.3 at an ionic strength of 10 mM salt concentration. Similar values of IEP apply to the other polymers (PAmP2, 4, and 8). It is around this neutral pH value where the maximum change both in frequency and in dissipation was observed. As the pH of the adsorbing solution departed from the IEP values (pH increased toward pH 10 or reduced to pH 4), a reduction in the plateau frequency and dissipation was apparent.

Figure 6 summarizes the adsorption behaviors, as a function of solution pH (4, 7, and 10), for three representatives of the polymers studied: The simple cationic polyelectrolyte (Cat), a low charge density polyampholyte (PAmP4), and the polyampholyte with the highest charge density (PAmP16). If one takes a larger frequency as an indication of a larger adsorbed amount, it is clear that in all cases the extent of adsorption for polyampholytes was consistently larger than for those of simple polyelectrolytes. For the negatively charged polyelectrolyte, An, negligible adsorption occurred. In the case of the polyampholytes, it is evident that changes in the pH of the polymer solution played a distinctive role in terms of the extent of polyampholyte adsorption. Dobrynin and Rubinstein<sup>58</sup> demon-

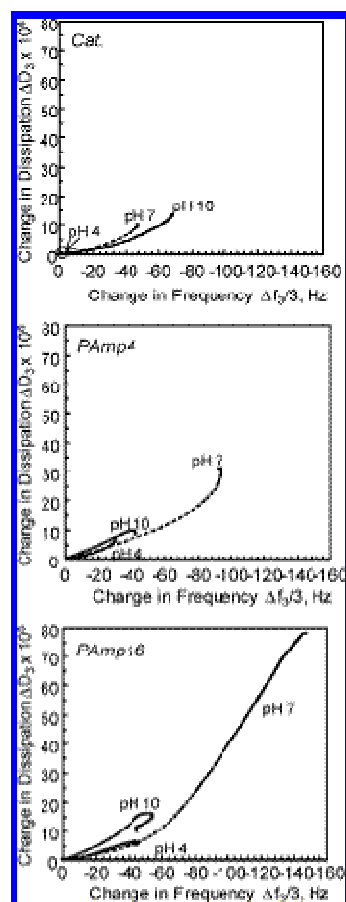


Figure 6.  $\Delta D$ - $\Delta f$  profiles obtained during the adsorption of the cationic polyelectrolyte and polyampholytes Pamp4 and Pamp6 on silica from aqueous solution at pH 4, 7, and 10.

strated that because of the anionic and cationic groups in polyampholytes they are able to adsorb on both cationic and anionic surfaces. In our case, we used silica, which is negatively charged at all pH values used in these experiments. We expect that depending on the pH of the adsorbing solution the adsorbed polymers could change conformation to allow their opposite charge groups to interact more effectively with the charged surfaces. Also, nonionic interactions between acrylamide segments of the polymers and silica are expected to contribute to adsorption. However, decoupling the electrostatic and nonelectrostatic contributions to explain the observed behavior is rather challenging. Some light can be shed by performing experiments at different ionic strengths, and this is the subject of a forthcoming report.

In the case of the adsorption of Cat, we observed that at pH 4 a negligible amount was adsorbed on silica, whereas the extent of adsorption increased with increases of the solution's pH. This is easily explained by the fact that at higher pH the charge density of the silica surface increases. For example, Durval et al. studied the surface composition of a quartz surface reacted with aqueous solutions with pH ranging from 0 to 10. By using X-ray photoelectron spectroscopy, they determined the presence of three surface species,  $\text{SiOH}_2^+$ ,  $\text{SiOH}^0$ , and  $\text{SiO}^-$ , the

composition of which varied depending on the pH. Furthermore, the density of the silanol group ( $\text{SiOH}^0$ ) increased significantly with pH, while a higher proportion of positive charged  $\text{SiOH}_2^+$  groups were found at extremely acidic conditions. At pH 6, the dominant species was  $\text{SiOH}^0$ .<sup>64</sup>

These observations, however, do not explain the extent of adsorption of the polyampholytes at the various pH values tested: Polyampholyte adsorption did not reach a maximum at the highest pH but at an intermediate pH of 7, i.e., under conditions of polyampholytes' charge symmetry. This fact indicates that it is not the charge density of the substrate but rather some other reason for the observation of a maximum adsorption at neutral pH (for both Pamp4 and Pamp6). Polyampholytes with high charge asymmetry (at pH 4 and pH 10, which are conditions far from the IEP of the polyampholytes) tend to be extended, while at pH 7, which is very close to their IEP, they tend to contract into globules; it can be recalled that the radius of gyration of Pamp4 in aqueous solution at pH 7 was ca. 69 nm, while at pH 4 and pH 10 it was 95 and 182 nm, respectively. The conformation of the same polyampholytes in solution (extension or contraction according to the pH conditions) and the resulting solution viscosity were correlated in earlier reports by the authors.<sup>20</sup> All in all, at pH 7 the polyampholytes are in the globular form, with a (close to) minimum radius of gyration. In such circumstances, the initial monolayer of adsorbing macromolecules can fit optimally on the surface. It is also in this condition of charge symmetry that the inductive influence of neighboring groups promotes the buildup of a large adsorbed amount. A maximum adsorption at around the IEP has also been reported for natural polyampholytes.<sup>65</sup> The dissipation in this case is largest, which means that the adsorbed layers are highly hydrated and energy dissipative. In the case of other polyampholytes, for example, Pamp16, similar conclusions can be drawn. However, as noticed earlier in the discussion about the effect of polyampholytes nominal charge density, phase separation or microprecipitation gave rise to even larger changes in frequency and dissipation.

Figure 7 illustrates qualitatively the balance of electrostatic charges between silica and the studied polymers. The silica surface is negatively charged within the pH range from 4 to 10, while the simple cationic and anionic polyelectrolytes are always positively and negatively charged, respectively. Conditions for polyampholytes charge asymmetry occur between pH 4 and the respective IEP (net positive charges), while a net negative charge is dominant between the respective IEP and pH 10.

The polyampholytes carry net negative charges at pH 10. If one were to consider only the net charge, then it might be expected that no or little polyampholyte adsorption would occur at high pH, where silica is also negatively charged. This is in contrast with our experimental observations since there was a sizable adsorption at this pH. This effect can be explained by the effect of polarization of the polyampholyte chains in the external electrostatic field created by the charged silica substrate. The formation of hydrogen bonding between the polymers and the surfaces in these cases could also be a contributing factor.

Khan et al. used mean-field and Monte Carlo simulations to conclude that for large enough surface charge densities adsorption of polyampholytes occurred under conditions of polymer charge balance or when carrying the same net charge as the surfaces.<sup>66</sup> Likewise, Mahltig et al.<sup>67</sup> reported experiments on the adsorption of diblock polyampholytes which occurred even when the substrate and the polyampholytes exhibited the same sign of net charge. They also found maximum adsorbed amounts

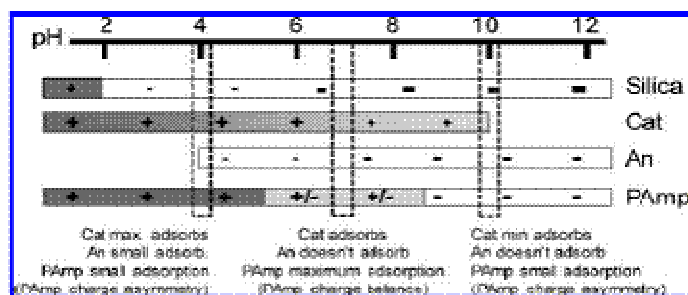


Figure 7. Illustrative chart with the net charge of surfaces and polymers at different pH and indication of dominant adsorption effect at pH 4, 7, and 10.

close to the IEP of the polymer as a function of pH; however, directly at the IEP of the polyampholyte, no adsorption was measurable. This behavior was explained by the fact that a similar IEP of polymer and substrate were used. Under these conditions, the surface charge density was close to zero, and therefore electrostatic interactions were limited. This example underscores the importance of the charge balance (polyampholytes charge asymmetry and surface charge density), as pointed out in Figure 7.

In summary, it is apparent that considerably greater adsorption took place at neutral pH, compared to higher or lower pH values. These results are consistent with the following anticipated effects of pH on the charged natures of both the polyampholyte and the silica substrate. A low pH of 4 is expected to increase the net cationic charge of the polyampholyte since pH 4 is below the apparent  $pK_a$  value of at least one of the carboxylic acid groups in each monomer group derived from itaconic acid.<sup>68</sup> At the same time, the negative charge of the substrate is expected to be substantially less at pH 4, compared to neutral pH. On the basis of the charge asymmetry of the polyampholyte and the charge density of the substrate, therefore, the adsorption at the lower pH is expected to be less. A somewhat different argument is needed to explain the effects at pH 10. In that case, although the silica substrate is expected to have a strong negative charge, the pH is high enough so that a substantial proportion of the amine groups on the polyampholyte will be in their deprotonated, neutral form, thus reducing the number of positive groups, at any moment of time, that are available to engage in complexation interactions with the negatively charged substrate.

In an attempt to corroborate the points just made, PAmp4 and PAmp16 were compared on the basis that they have the same ratio of positive to negative groups but with four times higher molar content of each type of charged monomer in the case of PAmp16. From the respective results, the relative positions of the curves were similar for both cases, and the net adsorption of the polyampholyte having higher density of chargeable groups appeared to be considerably higher under neutral pH conditions. The dissipation data indicate that such apparent greater adsorption may have been due to a higher content of water held within the adsorbed layer in this case.

Numerical simulations by other groups have shed light on the adsorption behavior of polyampholytes on charged surfaces. This in part has been done with the aim to better understand protein adsorption. Our experimental results highlight the importance of the balance of charges. Finally, since the charge sequence along the polymer backbone plays an important role in the solution and adsorbing properties, an important distinction has to be made regarding the application of our results to biomacromolecules. Contrary to the case of synthetic polyam-

pholytes with random charge distribution, proteins are expected to contain amino acid sequences leading to unique three-dimensional structures or conformations. The effect of salt addition on the screening of the electrostatic interaction between unbalanced charges is expected to play an important role which will be highlighted in a future communication.

## Conclusions

The adsorption onto charged surfaces by four polyampholytes, all having a fixed charge ratio of 5:4 cationic to anionic and with increasing content of ionizable groups in the ratios of 1:2:4:8, as well as two simple polyelectrolytes (anionic and cationic), were measured by using the QCM-D technique. It was found that the charge properties of both substrates and polymers were crucial in determining the adsorption mechanism, the extent of adsorption, and the molecular conformations. Fast, initial adsorption in the case of high charge density surfaces and polyampholytes with high nominal charge density was driven by electrostatic mechanisms. Under this situation, however, macromolecule accumulation, possibly microprecipitation or phase separation near the interface, was detectable with quartz crystal microgravimetry. For surfaces of low charge density adsorbing polyampholytes of low nominal charge density, electrostatic and polarization effects were minimized. Under this situation, simple, more compact layers were observed. Overall, the results presented in this report allow a better understanding of polyampholyte adsorption and reveal that the extension of adsorption and conformation of the adsorbed species is a result of a subtle balance of factors, including charge properties of surfaces, charge density of polyampholytes, and the polymer charge asymmetry, which is affected by the pH of the aqueous medium.

**Acknowledgment.** The authors would like to acknowledge funding support from the USDA Cooperative State Research, Education and Extension Service, grant number 2004-35504-14655. Dr. T. Sezaki (Harima Chemical Corp., Japan) is gratefully acknowledged for synthesizing and providing the polyampholyte and polyelectrolyte samples.

**Note Added after ASAP Publication.** This paper was published ASAP on November 19, 2009. Due to production error, data in Table 1 was displaced. The revised paper was reposted on November 23, 2009.

## References and Notes

- (1) Dobrynin, A. V.; Colby, R. H.; Rubinstein, M. *J. Polym. Sci., Part B* 2004, 42, 3513.
- (2) Erus, D.; Kantor, Y. *Phys. Rev. E* 1996, 53, 846.

- (3) Gutin, A. M.; Shakhovich, E. I. *Phys. Rev. E* 1994, 50, R3222.
- (4) Hwang, D. C.; Damodaran, S. *J. Appl. Polym. Sci.* 1996, 62, 1283.
- (5) Jeon, J.; Dobrynin, A. V. *Macromolecules* 2005, 38, 5300.
- (6) Kantor, Y.; Kardar, M. *Phys. Rev. E* 1995, 51, 1299.
- (7) Lee, N.; Thirumala, D. *J. Chem. Phys.* 2000, 113, 5126.
- (8) Long, D.; Dobrynin, A. V.; Rubinstein, M.; Ajdari, A. *J. Chem. Phys.* 1998, 108, 1234.
- (9) Lord, M. S.; Stenzel, M. H.; Simmons, A.; Milthorpe, B. K. *Biomaterials* 2006, 27, 567.
- (10) Yamskov, V.; Milchev, A.; Limbach, H. J.; Dunweg, B.; Everaers, R. *Phys. Rev. Lett.* 2000, 85, 4905.
- (11) Dobrynin, A. V. *Phys. Rev. E* 2001, 6305.
- (12) Anderson, N. J.; Bollo, B. A.; Eldridge, R. J.; Jackson, M. B. *React. Polym.* 1993, 19, 37.
- (13) Kudisberganov, S. E.; Ciferri, *Macromol. Rapid Commun.* 2007, 28, 1060.
- (14) Wang, Y.; Hubbe, M. A.; Rojas, O. J.; Argyropoulos, D. S.; Wang, X.; Sezaki, T. *Colloids Surf. A* 2007, 301, 33.
- (15) Silva, D. J.; Rojas, O. J.; Hubbe, M. A.; Park, S. W.; Yamaguchi, T.; Song, O. P. 2009, in press.
- (16) Ozon, F.; H. Megias, J. M.; Jeanry, J. F. *Eur. Phys. J. E* 2002, 5, 321.
- (17) Carr, M. E.; Hofreiter, B. T.; Schulte, M. L.; Russell, C. R. *Langmuir* 1977, 60, 66.
- (18) Hubbe, M. A.; Rojas, O. J.; Argyropoulos, D. S.; Wang, Y.; Song, J.; Sulic, N.; Sezaki, T. *Colloids Surf. A* 2007, 301, 23.
- (19) Hubbe, M. A.; Rojas, O. J.; Sulic, N.; Sezaki, T. *Angew. J.* 2007, 60, 106.
- (20) Song, J.; Wang, Y.; Hubbe, M. A.; Rojas, O. J.; Sulic, N.; Sezaki, T. *J. Polym. Sci.* 2006, 32, 156.
- (21) Alfrey, T., Jr.; Morawetz, H.; Fitzgerald, E. B.; Foss, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* 1950, 1864.
- (22) Bracko, D.; Chakraborty, A. K. *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 1164.
- (23) Kantor, Y.; Kardar, M.; Li, H. *Phys. Rev. E* 1994, 49, 1383.
- (24) Schiessl, H.; Blumen, A. *J. Chem. Phys.* 1996, 104, 6036.
- (25) Schiessl, H.; Blumen, A. *J. Chem. Phys.* 1996, 105, 4250.
- (26) Srivastava, D.; Muthukumar, M. *Macromolecules* 1996, 29, 1324.
- (27) Tran, Y.; Perin, P.; Deroc, S.; Lafuma, F. *Langmuir* 2006, 22, 7543.
- (28) Huguenard, C.; Vazquez, R.; Pefferkorn, E. *Macromolecules* 1991, 24, 2324.
- (29) Billingham, J.; Breen, C.; Yarwood, J. *Vib. Spectrosc.* 1997, 14, 19.
- (30) Zilcher, G.; Gurlein, Y. *Macromolecules* 1992, 25, 2634.
- (31) Durbuel, P.; Urti, A.; Schacht, E. *Macromol. Rapid Commun.* 2008, 29, 902.
- (32) Green, R. J.; Davies, J.; Davies, M. C.; Roberts, C. J.; Tezler, S. *J. Biomaterials* 1997, 18, 405.
- (33) Sarkar, D.; Somasundaran, P. *Langmuir* 2004, 20, 4657.
- (34) Toyama, S.; Aoki, K. *Chem. Sensors* 2003, 19, 46.
- (35) Toyama, S.; Aoki, K.; Kato, S. *Chem. Sensors* 2004, 20, 542.
- (36) Edvardsson, M.; Rodahl, M.; Kasemo, B.; Hook, F. *Anal. Chem.* 2005, 77, 4918.
- (37) Marx, K. A.; Zhou, T.; Sarma, R. *Bioelectrochem.* 1999, 45, 522.
- (38) Rodahl, M.; Kasemo, B. *Sens. Actuators B* 1996, 37, 111.
- (39) Rodahl, M.; Kasemo, B. *Sens. Actuators B* 1996, 54, 448.
- (40) Radtschenko, L. L. P. G.; Borkovec, M. *Biomacromolecules* 2005, 6, 3057.
- (41) Falk, S.; Wägberg, L.; Vesterlund, E. L.; Larsson, P. T. *Cellulose* 2004, 11, 151.
- (42) Gunnars, S.; Wägberg, L.; Stuart, M. A. C. *Cellulose* 2002, 9, 239.
- (43) Song, J.; Liu, X.; Liang, J.; Krause, W. E.; Hinestroza, J. P.; Rojas, O. J. *Solid Thin Films* 2000, 37, 4348.
- (44) Norkley, S. M.; Pettersson, B.; Wägberg, L. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 13930.
- (45) Norkley, S. M.; Wägberg, L. *Biomacromolecules* 2005, 6, 1586.
- (46) Sembray, G. *Z. Phys.* 1950, 755, 208.
- (47) Vouzova, M. V.; Rodahl, M.; Jonsson, M.; Kasemo, B. *Phys. Scr.* 1999, 59, 391.
- (48) Stengel, G.; Hook, F.; Knoll, W. *Anal. Chem.* 2005, 77, 3709.
- (49) Garg, A.; Hefflin, J. R.; Gibson, H. W.; Davis, R. M. *Langmuir* 2008, 24, 10337.
- (50) Durand-Piana, G.; Lafuma, F.; Audebert, R. *J. Colloid Interface Sci.* 1987, 119, 474.
- (51) Dunczyk, R.; Durand, G.; Lafuma, F.; Audebert, R. *J. Colloid Interface Sci.* 1990, 139, 281.
- (52) Rojas, O. J.; Ernstsson, M.; Neuman, R. D.; Chesson, P. M. *Langmuir* 2002, 18, 1604.
- (53) Hook, F.; Kasemo, B.; Nylander, T.; Fant, C.; Sott, K.; Elwing, H. *Anal. Chem.* 2001, 73, 5796.
- (54) Su, X. D.; Zong, Y.; Richter, R.; Knoll, W. *J. Colloid Interface Sci.* 2005, 287, 35.
- (55) Norkley, S. M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2008, 10, 1819.
- (56) Ernstsson, M.; Wägberg, L. *Biomacromolecules* 2000, 10, 134.
- (57) Kabanov, V. A.; Zinin, A. B.; Rogacheva, V. B.; Prosvish, V. A. *Makromol. Chem.* 1989, 190, 2211.
- (58) Dobrynin, A. V.; Rubinstein, M.; Jeanry, J. F. *Macromolecules* 1997, 30, 4332.
- (59) Dobrynin, A. V.; Obukhov, S. P.; Rubinstein, M. *Macromolecules* 1999, 32, 5689.
- (60) Zhulina, E.; Dobrynin, A. V.; Rubinstein, M. *Eur. Phys. J. E* 2001, 5, 41.
- (61) Zhulina, E. B.; Dobrynin, A. V.; Rubinstein, M. *Eur. Phys. J. B* 2001, 105, 9517.
- (62) Poptoshev, E.; Chesson, P. M. *Langmuir* 2002, 18, 2590.
- (63) Poptoshev, E.; Chesson, P. M. *Langmuir* 2002, 18, 1184.
- (64) Duval, Y.; Mielczanski, J. A.; Pckrowsky, O. S.; Mielczanski, E.; Bhatnagar, J. J. *J. Phys. Chem. B* 2002, 106, 2937.
- (65) Curcio, H. G.; Nosske, C. C. *J. Phys. Chem. B* 1964, 68, 3000.
- (66) Khan, M. O.; Åkesson, T.; Jonsson, B. *Macromolecules* 2001, 34, 4216.
- (67) Mählig, B.; Walter, H.; Hamms, C.; Müller-Buschbaum, F.; Jerome, R.; Stamm, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1999, 1, 3853.
- (68) Wang, Y.; Hubbe, M. A.; Sezaki, T.; Wang, X. W.; Rojas, O. J.; Argyropoulos, D. S. *Neurosci. Polym. Res. J.* 2004, 21, 638.