

Papel e Química de Superfície - Parte I – A Superfície da Fibra e a Química da Parte Úmida

Paper and Surface Chemistry – Part I – Fiber Surface and Wet End Chemistry

Papel y Química de la Superficie – Parte I – La Superficie de la Fibra y la Química de la Parte Húmeda

Autor: Pedro Fardim¹
E-mail: pfardim@abo.fi

Palavras-chave: Fabricação de papel, fibra celulósica, química de superfície, floculação, engenharia de superfície.

Resumo

O conjunto de etapas de fabricação e conversão do papel envolve várias interações de química de superfície. Refino, preparação de massa, revestimento e impressão são etapas onde essas interações são importantes para a consolidação e desempenho do produto. Interações entre fibras e partículas coloidais, polímeros, minerais e corantes são fundamentais para a fabricação do papel. A maioria dessas interações são complexas e desconhecidas. Conseqüentemente, muitas formulações de papel são elaboradas de acordo com práticas de tentativa e erro. Este artigo, composto por duas partes, é uma revisão crítica da literatura sobre algumas interações presentes na fabricação, revestimento e impressão do papel. Na primeira parte são discutidos os modelos vigentes para a superfície da fibra celulósica e suas interações na parte úmida da máquina de papel. A idéia de engenharia de superfície da fibra

ABSTRACT

Paper manufacturing and converting involves a multitude of surface chemical interactions. Beating, stock preparation, coating and converting processes are steps where these interactions play an important role for product consolidation and performance. Interactions between fibres and colloidal particles, polymers, minerals and dyes are fundamental in papermaking. Most papermaking interactions are complex and not very well understood; consequently, many paper formulations are designed according to an empirical trial-and-error approach. This work is a critical literature review of some interactions present in papermaking, coating and printing. In the first part, the current models for fibre surfaces and their interactions in the wet end are discussed. The surface engineering of pulp fibres is also presented as a good potential for eucalypt pulp and paper, specially for improving strength and absorbing properties. In the second part of the review, the surface chemistry involved in coating formulation and some interactions between the paper surface and printing inks are discussed. The strategic application of surface chemistry can be useful tool, not only for patents and product development, but also to improve troubleshooting and customers support.

Key-words: Papermaking, pulp fibre, surface chemistry, flocculation, surface engineering.

REFERÊNCIAS DO AUTOR:

- ¹ Doutor em Ciências, Instituto de Química, UNICAMP, Campinas, SP, Brasil;
Pós-Doutor em Química de Fibra e Fabricação de Papel, Grupo de Química de Processos, Universidade Åbo Akademi, Turku/Åbo, Finlândia.

celulósica é apresentada como um bom potencial para a polpa e o papel de eucalipto. Na segunda parte da revisão são discutidas a química de superfície envolvida na formulação de revestimentos e em algumas interações entre o papel e tintas de impressão. O emprego estratégico da química de superfície pode ser útil não somente para o desenvolvimento de patentes e produtos, mas também para melhora na resolução de problemas operacionais e atendimento a clientes.

1. Visão Geral da Máquina de Papel e do Processo de Fabricação

A invenção do papel é atribuída a um membro da corte imperial chinesa, chamado Ts'ai Lun, em 105 a.c. Desta época até 1798, ano em que a primeira máquina de papel foi construída, todo papel produzido no mundo foi feito manualmente. A máquina de papel foi inventada pelo francês Nicholas Louis Robert e aprimorada na Inglaterra por Bryan Donkin e John Gamble. O trabalho destes homens foi financiado pelos irmãos Fourdrinier e, por isso, a máquina foi batizada como máquina de papel Fourdrinier.

O conjunto de componentes que formam a máquina de papel consiste em caixa de entrada, seção de formação da folha, seção de prensagem, seção de secagem, seção de tratamento superficial (opcional) e seção de enrolamento (**fig.1**). O conjunto formado pela caixa de entrada e as seções de formação de folha e de prensagem é chamado de parte úmida da máquina, uma vez que grande quantidade de água é envolvida nestas etapas. O conjunto formado pelas seções de secagem e enrolamento é chamado de parte seca da máquina. Outros tipos de máquinas de papel foram criados posteriormente, seguindo arranjos

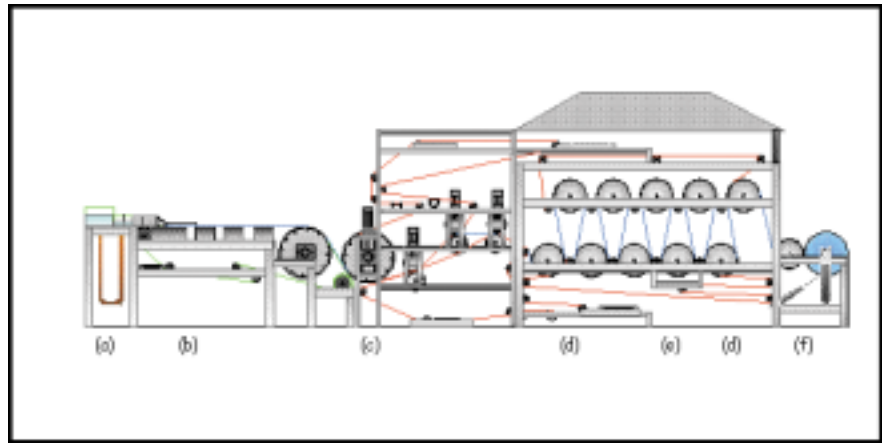


Figura 1 - Desenho esquemático de uma máquina de papel Fourdrinier. (a) Caixa de entrada; (b) Mesa de formação de folha; (c) Cilindros de prensagem; (d) Cilindros secadores; (e) Tratamento superficial; (f) Bobina de enrolamento (www.abo.fi/fak/ktf/pap, 2001)

similares a Fourdrinier, com exceção para a seção de formação da folha que pode apresentar diferentes formas e estruturas. Máquinas de papel podem ter diferentes tamanhos e larguras, desde pilotos laboratoriais até unidades de alta produção industrial. A velocidade destas máquinas pode variar de alguns até milhares de metros por minuto.

O fluxo da produção do papel consiste inicialmente no refino da polpa celulósica e a posterior adição de componentes não fibrosos, como, por exemplo, cargas minerais, agentes de colagem interna, agentes de retenção, branqueadores óticos e outros, seguido pela diluição com água e a alimentação da massa na caixa de entrada. Nesta seqüência ocorre o processo de floculação, em que fibras celulósicas, minerais, partículas coloidais e substâncias dissolvidas são agregadas em flocos macroscópicos. O fluxo segue da caixa de entrada para a seção de formação da folha, onde grandes quantidades de água são removidas dos flocos e, posteriormente, para as seções de prensagem, secagem e enrolamento. A seção de tratamento superficial pode estar disponível em linha no arranjo da máquina ou fora de linha, em área destinada exclusivamente

para esta etapa. Colagem superficial, revestimento e calandragem constituem os principais tratamentos superficiais usualmente empregados.

2. A fibra celulósica e a definição da superfície

Fibras celulósicas são células vegetais extraídas de plantas. A extração das fibras da madeira pode ser feita empregando processos mecânicos, termomecânicos, quimiotermomecânicos e químicos. A polpa celulósica obtida é formada por um conjunto distinto de células que depende do tipo de madeira empregado como matéria-prima. O termo fibra abrange as células libriformes e traqueídeos, sendo o primeiro predominante em madeiras moles (ex. eucalipto e bétula) e o segundo em madeiras duras (ex. pinho e spruce). Outras células não consideradas fibras estão presentes em menor proporção, como, por exemplo, os elementos de vaso em madeiras duras e as células de parênquima, em ambos os tipos de madeira.

A parede celular da fibra celulósica tem uma espessura que varia de 3 a 15 μm , dependendo da espécie da madeira, sendo formada pela parede primária e as camadas S1, S2 e S3 que

constituem a parede secundária (**fig.2**). A parede primária fica em contato com a lamela média, enquanto que a camada S3 fica em contato com lúmen. Cada parede é formada por um conjunto de microfibrilas que são estruturadas por um conjunto de microfibrilas. As microfibrilas são formadas pelas macromoléculas de celulose que se dispõem em regiões amorfas e cristalinas (Larsson *et al*, 1997). As monocamadas de macromoléculas de celulose apresentam espessura de 0,6 nm (Sugiyama *et al*, 1991).

A fibra celulósica tem uma forma tubular com duas superfícies, uma interna em interface com o lúmen e outra externa, formada pela parede primária da fibra que, na madeira, faz interface com a lamela média (Kolseth e Ruvo, 1986). A parede celular é porosa, e os interstícios também contribuem para a superfície interna. Durante a polpação química e o branqueamento, uma grande fração da parede primária é removida juntamente com a lignina. Então, a superfície externa da fibra branqueada é basicamente formada pela parede secundária (Laine e Stenius, 1996, Treimanis, 1996). O mesmo não é observado em polpações mecânica, termomecânica e quimiotermodomecânica, onde frações da lamela média e da parede primária constituem a superfície externa.

As interações e o comportamento da superfície externa da fibra em meios aquoso e da fabricação de papel têm sido estudados com base em modelos. Pelton (1993) fez uma interessante revisão na literatura, em que classificou esses modelos em qualitativos, quantitativos e

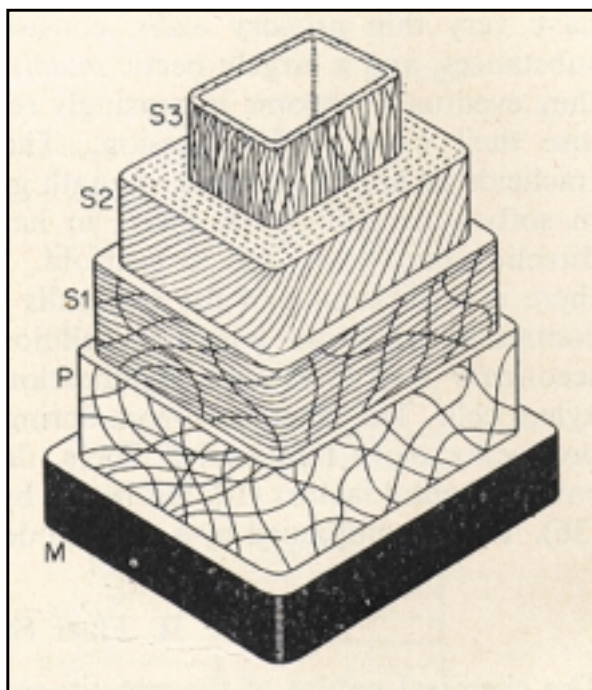


Figura 2 - Estruturação da fibra de madeira. Lamela média (M), parede primária (P), lamela de transição (S1), camada principal da parede secundária (S2), parede terciária ou lamela terciária da parede secundária (S3) (Rydholm,1965)

misto. Tais modelos são discutidos a seguir.

2.1 Modelos qualitativos para a superfície externa da fibra

Os modelos qualitativos são baseados na observação direta e não consideram deduções matemáticas ou tratamentos físicos que fundamentam os modelos quantitativos. Segundo os modelos qualitativos, a superfície é rugosa em di-

mensões nanométricas. Dados de microscopia de força atômica, AFM em inglês, indicaram que, além de rugosa, a superfície de polpas não branqueadas apresenta lignina distribuída de forma esparsa, com regiões de fibrilas recobertas e fibrilas expostas (Lorenzoni, 1998). Imagem em AFM em fibra de eucalipto refinada em moinho PFI mostra também a presença de estratificações (**fig.3**).

O emprego de observações diretas no estabelecimento de modelos apresenta limites em função da susceptibilidade ao meio em que a fibra celulósica está inserida, ou seja, quais são as interfaces envolvidas. Em interface da fibra seca com o ar ou em condições de vácuo ultra-alto, como aquelas usadas em microscopia eletrônica

de varredura, por exemplo, observa-se um reduzido número de poros e deformações em comparação com aquelas presentes em meio aquoso, conforme indicadas via termoporosimetria (Maloney e Paulapuro, 1999).

A área superficial também é reduzida drasticamente quando a fibra é seca (Herrington e Midmore, 1984a). Muitas vezes, essa redução apresenta caráter irreversível, em

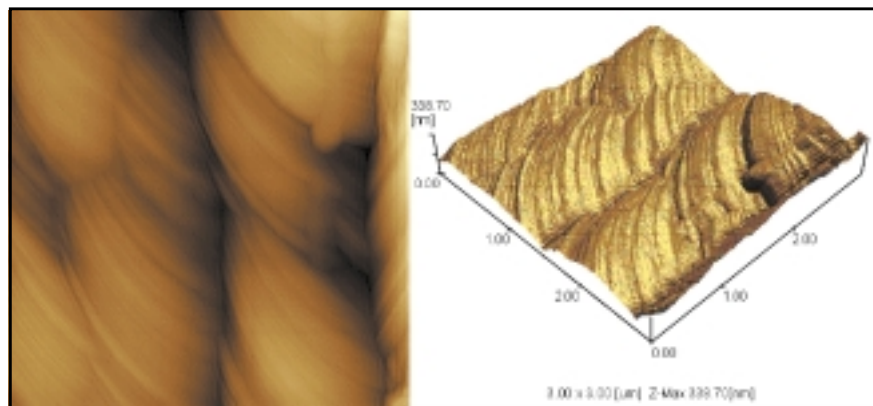


Figura 3 – Imagem obtida em AFM, modo topográfico bidimensional (esquerdo) e tridimensional (direito), 3 mm x 3 mm, para fibra kraft de eucalipto não branqueada, Kappa 24, refinada a 3.000 revoluções em moinho PFI. Rugosidade e estratificação são observadas em escala nanométrica

um fenômeno conhecido como *hornification* (Weise, 1998). Entenda-se área superficial como a área de interface entre duas fases distintas, ou seja, comparando a fibra a uma esponja, significa toda região onde a água ou ar podem acessar, por exemplo.

2.2 O modelo quantitativo e a teoria DLVO de estabilidade coloidal

O modelo quantitativo assume que a superfície da fibra é plana e eletricamente carregada em meio aquoso. A teoria DLVO, Deryagin-Landau-Verwey-Overbeek (Overbeek, 1977), que fundamenta o modelo quantitativo, baseia-se nas estimativas das energias de atração de London-van der Waals e energia de repulsão originária da sobreposição das duplas camadas elétricas das partículas em função da distância interpartículas.

A soma do potencial atrativo de van der Waals (V_a) e o potencial repulsivo eletrostático (V_r) pode ser representada usando uma curva de energia potencial (fig.4). A curva mostra que pequenas e grandes distâncias entre partículas favorecem a atração, enquanto distâncias intermediárias favorecem a repulsão. A concentração de eletrólitos do meio afeta o ponto máximo da curva, de forma que concentrações mais altas diminuem o potencial máximo, favorecendo a deposição, devido à adesão entre as partículas. Esta deposição ocorrerá se as superfícies apresentarem cargas eletricamente opostas e poderá apresentar caráter reversível, caso a deposição ocorra em distâncias situadas no ponto mínimo secundário da curva, ou caráter irreversível, caso a deposição ocorra na região do ponto mínimo primário (fig.4).

A retenção de partículas coloidais por fibras celulósicas, visando à

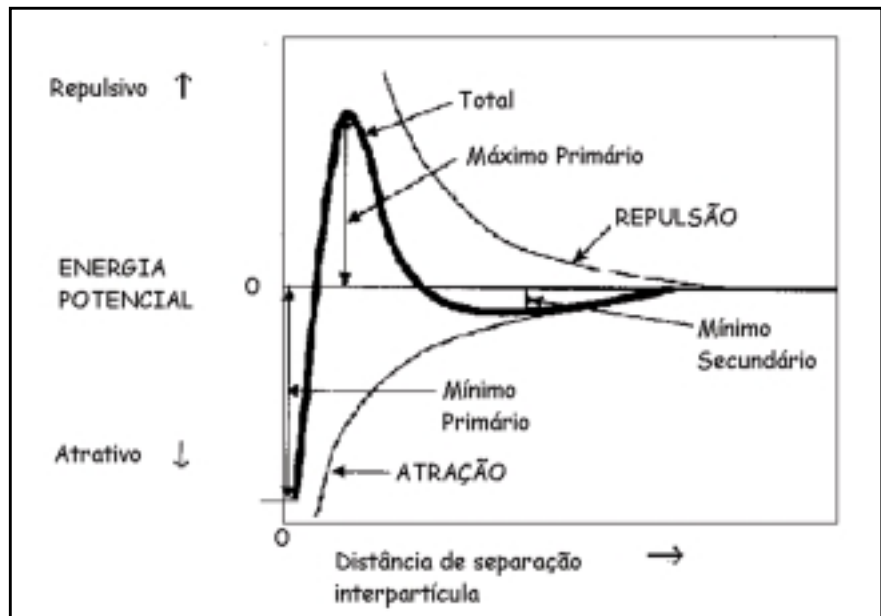


Figura 4 - Curva de energia potencial total, de atração de London-van der Waals e de repulsão eletrostática, ilustrando a teoria DLVO (Pelton, 1993)

formação de um floco agregado, é a base para obtenção da folha na produção de papel. De acordo com a teoria DLVO, a fibra celulósica deveria apresentar uma alta capacidade de adesão com partículas coloidais, ou seja, altos valores de retenção de partículas seriam observados experimentalmente em testes de Jarro de Britt para o sistema fibras-partículas.

Os baixos valores de potencial Zeta, da ordem de -1,6 a -14 mV para fibras de polpa *kraft* (Herrington e Midmore, 1984b), reforçam a previsão de alta retenção da teoria DLVO. No entanto, dados experimentais de retenção de partículas de TiO_2 em um sistema com fibras celulósicas indicaram valores ao redor de 10%, mesmo com a adição de eletrólitos. Este nível é considerado muito baixo e indica que a teoria DLVO não está adequada às características da superfície das fibras.

2.3 Modelo misto

O modelo misto (Pelton,1993) procura combinar parâmetros de modelos quantitativo e qualitativo, propondo uma camada polimérica

superficial, solúvel em água de forma similar ao proposto previamente por Clark (1978). A superfície externa da fibra é recoberta com uma camada hidratada, que inibe a deposição de partículas por fenômeno de estabilização coloidal estérica (fig.5). Este fenômeno requer que o polímero de recobrimento seja solúvel no meio de dispersão, no caso, água.

Para que ocorra adesão significativa entre duas superfícies, as camadas de polímeros hidratadas devem ser comprimidas, o que não é termodinamicamente favorável. O polímero de recobrimento pode apresentar cargas elétricas, contribuindo para a solubilidade em água e gerando interações eletrostáticas que causam estabilização coloidal. O efeito da rugosidade superficial também contribui para a baixa adesão entre a superfície da fibra e as partículas, devido à estruturação irregular e à indisponibilidade de planos de contato.

2.4 A complexidade da superfície da fibra

A consideração do modelo misto de que um único polímero recobre a

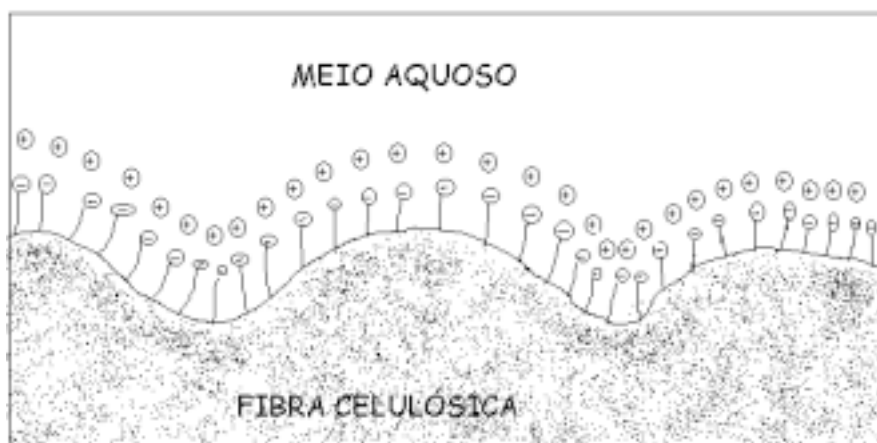


Figura 5 - Ilustração do modelo misto (Pelton, 1993). A fibra apresenta um recobrimento de polímero na superfície que apresenta cargas e contribui para a hidratação, porém, causa efeitos estéricos que promovem baixa adesão com partículas coloidais

superfície da fibra requer aprimoramento. Os dados recentemente apresentados por AFM (Okamoto e Meshitsuka, 1999, Simola et al, 2000), pirólise de GC-MS e hidrólise enzimática com CZE (Sjöberg et al, 1999), MALDI-TOF-SIMS (Lindqvist e Dahlman, 1998, Jacobs et al, 1999), ângulo de contato (Fardim e Durán, 2000a), bem como de XPS (Laine et al, 1994, Westermarck, 1999, Fardim e Durán, 2001) e TOF-SIMS (Fardim e Durán, 2000b, Fardim et al, 2001) indicam que a superfície apresenta diferentes componentes com variados graus de hidrofiliicidade e grupos suscetíveis à ionização.

Estes componentes podem ser fragmentos de lignina, celulose, hemiceluloses e extrativos provenientes da superfície atacada pelo processo de polpação e branqueamento ou depositados na fase final do processo (Buchert et al, 1996). Contaminantes presentes em circuitos fechados também podem depositar sobre a superfície. Os fatores aqui discutidos indicam que a superfície externa da fibra apresenta um caráter heterogêneo ainda não considerado nos modelos vigentes.

Outro parâmetro a ser considerado é a mobilidade superficial, ou seja, a camada monomolecular mais externa da superfície pode mudar de

composição química, de acordo com as propriedades do meio em que a fibra for inserida. Extrativos hidrófobos podem migrar para o interior da fibra em meio aquoso e voltar à superfície quando a polpa é seca. Tais informações indicam que a superfície da fibra apresenta uma complexidade muito maior do que a dos modelos qualitativo, quantitativo e misto consideraram até agora.

3. Química de superfície e a parte úmida da máquina de papel

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

A obtenção de flocos macroscópicos, formados por partículas coloidais, polímeros, carga mineral e fibras celulósicas e que apresentem resistência à turbulência da caixa de entrada e às forças de cisalhamento da tela de formação de folhas é o principal objetivo da parte úmida e envolve fenômenos superficiais que

estão diretamente relacionados com as características desejadas para o papel.

3.1 Floculação reversível e irreversível

Floculação é um processo de agregação de partículas que mantém a individualidade dos componentes e pode ser reversível ou irreversível. A floculação reversível acontece na região do ponto mínimo secundário da curva de potencial da teoria DLVO (fig.4), enquanto que a floculação irreversível acontece na região do ponto mínimo primário da curva de potencial. A floculação irreversível também é chamada de coagulação por alguns autores. A floculação irreversível é um processo espontâneo se acompanhado pela diminuição da energia livre total do sistema.

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

$$\Delta G = \Delta G^{\text{atr}}(\text{van der Waals}) + \Delta G^{\text{rep}}(\text{curta distância}) + \Delta G^{\text{rep}}(\text{eletrostático}) + \Delta G^{\text{rep}}(\text{estérico}) + \Delta G(\text{outros efeitos}) \quad [1.1]$$

Todos os parâmetros da Equação 1.1 estão envolvidos na floculação, porém, no caso da floculação irreversível, o parâmetro de forças atrativas de van der Waals tem caráter predominante. Quando uma partícula se aproxima de um floco já formado por várias partículas agregadas ocorre uma diminuição do movimento translacional do sistema agregado, e o número de graus de liberdade do sistema também diminui, implicando na redução da entropia ΔS_{ag} e, conseqüentemente, em um aumento da energia livre, conforme a Equação 1.2.

$$\Delta G_{\text{r}_{\text{ag}}} = -T[\Delta S_{\text{ag}}] \quad [1.2]$$

Em muitos exemplos de floculação irreversível rápida, assume-se que o processo de interação é dominado pela energia livre, e a contribuição da entropia do sistema é praticamente desprezada. Por sua vez, na floculação reversível, a influência da entropia é significativa (Everett, 1989). A barreira de energia até o ponto mínimo primário da curva da teoria DLVO é ultrapassada na floculação irreversível, resultando em um processo espontâneo. Este efeito pode ser obtido pela adição de eletrólitos ao meio que provocam a compressão da dupla camada elétrica de Stern-Gouy e diminuem as forças de repulsão entre as partículas (Mangelsdorf e White, 1998).

No caso da floculação de fibras celulósicas e partículas minerais para a fabricação de papel, a simples adição de eletrólitos não é suficiente, por motivos já discutidos anteriormente na abordagem sobre o modelo quantitativo da superfície da fibra. O potencial repulsivo é então reduzido pela adição de polímeros ou polieletrólitos que apresentam cargas elétricas dispostas em sua estrutura de diferente sinal da carga superficial das fibras e partículas finas.

3.2 Agentes de retenção e mecanismos de floculação

Os polímeros empregados como auxiliares de floculação na produção de papel são freqüentemente chamados de agentes de retenção. O amido catiônico empregado na preparação de massa também contribui para a retenção, além de proporcionar maior resistência à seco. Drenagem e retenção são importantes parâmetros de processo produtivo, pois não basta que seja formado um floco resistente, mas é preciso que o floco possibilite a extração de água de sua estrutura.

A retenção também é influenciada pelo entrelaçamento mecânico dos flocos na tela formadora. Os polímeros empregados como agentes de

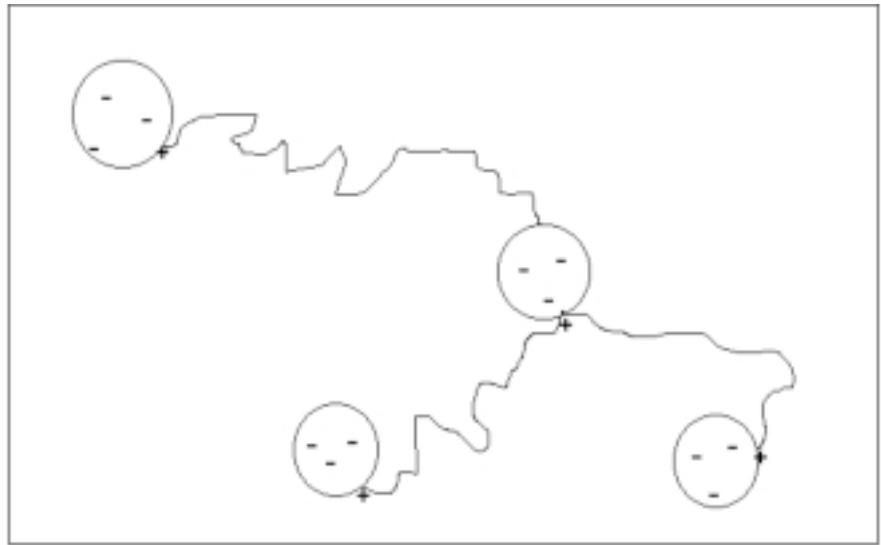


Figura 6 - Mecanismo de floculação pelo efeito de ponte. Diferentes pontos da cadeia polimérica interligam as partículas para a formação de um aglomerado

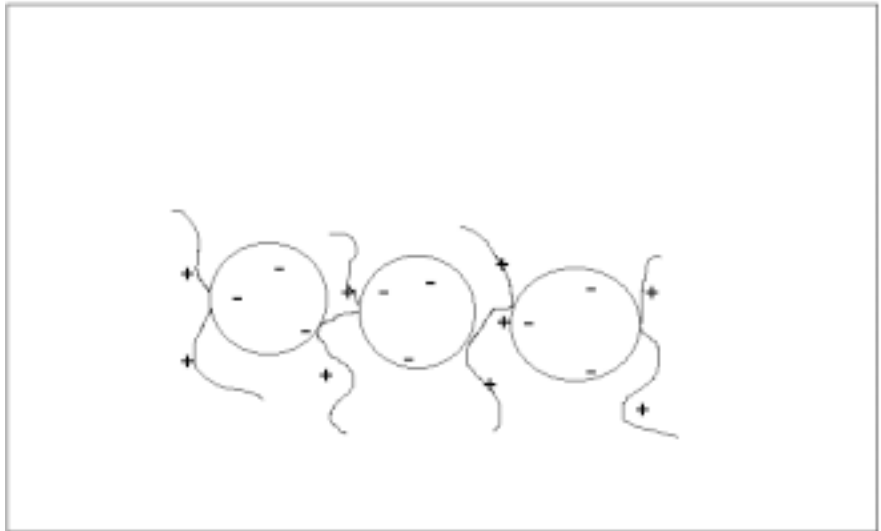


Figura 7 - Mecanismo de floculação pelo efeito de malha. Polímeros empregados em pequena quantidade são adsorvidos na superfície das partículas e formam dipólos elétricos que apresentam atração entre si

retenção aumentam as forças de atração coloidal e induzem à floculação através de mecanismos distintos, baseados em diferentes efeitos. São eles: floculação por efeito de ponte, floculação por efeito de malha, floculação por efeito de depleção e floculação por efeitos de ponte reforçados com micropartículas.

Polímeros de alta massa molar são empregados em mecanismos de floculação por ponte. Neste tipo de mecanismo as extremidades e

pontos intermediários à longa distância na cadeia polimérica são adsorvidos por diferentes partículas, formando um agregado de partículas fixas pela estrutura polimérica (**fig.6**). Altas concentrações de polímero dificultam a formação de pontes entre as partículas, devido à cobertura da superfície destas. A concentração ótima a ser empregada é aquela que corresponde à cobertura da metade da superfície da partícula (Lindström, 1989).

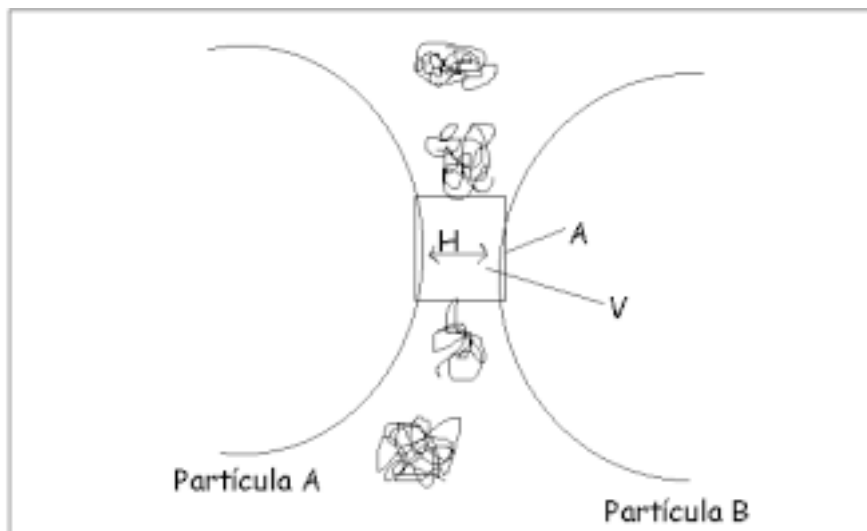


Figura 7 - Mecanismo de flocculação pelo efeito de malha. Polímeros empregados em pequena quantidade são adsorvidos na superfície das partículas e formam dipólos elétricos que apresentam atração entre si

O mecanismo de flocculação pelo efeito de malha pode ocorrer quando um polímero é usado em concentrações muito baixas e é adsorvido na superfície de algumas partículas, transformando-as em pequenos dipolos elétricos com extremidades de cargas opostas. Nesta condição, as partículas são orientadas para que ocorra uma atração eletrostática mútua (fig.7).

O mecanismo de flocculação pelo efeito de depleção ocorre quando um polímero não adsorvido ou fracamente adsorvido é adicionado e, em seguida, duas partículas se aproximam. O polímero é excluído de uma região interpartícula de volume V, área A e distância H, causando uma adsorção negativa pela Equação 1.3, onde c é a concentração do polímero (Everett, 1989). À medida que a distância H entre as partículas diminui, a adsorção negativa aumenta, resultando em uma força atrativa (fig.8).

$$\Gamma = -cV \quad [1.3]$$

Sistemas microparticulados, empregando sílica ou bentonita e polímeros de alta massa molar são

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

A investigação da dinâmica da flocculação em escala experimental de laboratório é tradicionalmente executada, empregando técnicas turbidimétricas e de jarro de drenagem dinâmica, também conhecido como jarro de Britt. Entretanto, técnicas mais sofisticadas, como microscopia de tunelamento por Laser, estão sendo

aplicadas, permitindo a obtenção de informações, como tamanho e resistência do floco a forças de cisalhamento (Gerli e Cléménçon, 1999).

3.3 A superfície das fibras e a flocculação

A resistência dos flocos é consequência da contribuição de, pelo menos, três tipos de força (Kerekes *et al*, 1985), sendo elas a força normal entre as fibras, devido à flexão e à elasticidade destas, à força de fricção entre as fibras no floco e a forças de atração coloidal. Existem opiniões distintas acerca de qual fator é predominante na formação e resistência dos flocos. De um lado, existem hipóteses de predominância de efeitos hidrodinâmicos (Beghelli, 1998) e, de outro, a hipótese de predominância de efeitos químicos e de atração coloidal (Wågberg, 1987).

Existem concordâncias entre as duas hipóteses em relação aos efeitos da consistência, comprimento médio das fibras, contato fibra-fibra, turbulência e forças de cisalhamento na flocculação. No entanto, as principais discordâncias residem em relação ao efeito do meio, i. e. concentração de eletrólitos e pH, e predominância de forças coloidais. O efeito da composição química da superfície das fibras na flocculação é reconhecido pelas duas hipóteses. Ambas admitem que fibras com maior quantidade de grupos aniônicos na superfície são mais sensíveis às oscilações do ambiente químico da máquina, reduzindo a flocculação.

O tamanho dos flocos também é afetado pela composição química da superfície. Maiores flocos são observados quando menores quantidades de grupos aniônicos estão presentes (Beghelli, 1998). A fibra branqueada com menor concentração de grupos aniônicos é a fibra ECF de pinho, e a fibra com maior concentração é a ECF de eucalipto (Fardim *et al*, 2001). No entanto, diferenças

na floculação e retenção de partículas para estas polpas, causadas pela gelificação da camada superficial, ainda estão sendo investigadas.

3.4 Colagem interna e agentes de resistência a seco e a úmido

O fenômeno de floculação não é o único que envolve interações superficiais na parte úmida da máquina de papel (Isogai et al, 1997, Berg, 1993). Ainda na etapa de alimentação da caixa de entrada ocorre a adição de componentes que visam à modificação da energia livre superficial crítica da fibra. Estes componentes são compostos hidrófobos que apresentam grupos terminais que podem interagir com a superfície da fibra via atrações por carga ou por reações químicas específicas que produzem ésteres de celulose.

O processo é chamado de colagem interna e tem o objetivo de tornar o papel resistente à penetração de água ou outro líquido de interesse. O processo de colagem interna é classificado de acordo com o pH do meio de reação, como processo de colagem ácida, colagem neutra e colagem alcalina (**Tab.1**). As reações envolvidas nos processos de colagem têm caráter de modificação não somente da energia livre superficial crítica da fibra, mas também de sua composição química superficial (Ozaki e Sawatari, 1997, Carlsson, 1996). A homogeneidade da distribuição dos derivados formados depende da disponibilidade de grupos reativos superficiais, bem como a ausência de efeitos restritivos de interferentes químicos e parâmetros morfológicos, como, por exemplo, rugosidade excessiva.

Dentre os interferentes químicos, especial destaque deve ser dado à presença de ácidos dicarboxílicos em processos, em que anidrido alquênil succínico (ASA) é empregado.

Ácidos dicarboxílicos podem ser formados na hidrólise do ASA em água. A hidrólise de dímeros de alquil ceteno (AKD) em meio aquoso a altas temperaturas levando à formação de cetonas também é um fator que interfere na distribuição dos componentes do agente de colagem na superfície (Roberts, 1992).

Além da modificação da energia livre superficial crítica das fibras no processo de colagem interna, existem compostos que podem ser empregados para modificar as interações fibra-fibra e aumentar as resistências a seco e a úmido. Estes compostos modificam a superfície da fibra, inserindo grupos que impedem

nômenos que ocorrem na fabricação de papel... ainda temos somente hipóteses que podem ser úteis em nosso trabalho diário, mas ao mesmo tempo podem ser incertas e tornar o mistério ainda mais misterioso..." (Stén, 2000). De fato, conceitos de interações envolvendo macromoléculas em diferentes meios ainda são limitados não só na fabricação de papel, mas também em química de polímeros, compostos bioativos, catálise, lubrificação e microeletrônica, porém, é uma questão de tempo, investimento e interesse para esclarecê-los com base científica.

A máquina de papel apresenta um universo de interações em sua

Tipo de Colagem	Faixa de pH	Compostos Empregados	Derivados de Celulose Formados
Colagem ácida	3,5 - 5,5	Derivados do ácido abiético e sulfato de alumínio ou polícloreto de alumínio	Abietato de alumínio sobre a superfície da fibra em interação com sítio de carga negativa
Colagem neutra e alcalina	7,0 - 9,0	Dímero de alquil ceteno (AKD) Anidrido alquênil succínico (ASA)	Éster de Celulose Éster de Celulose

TABELA 1 - Processos de colagem interna em meios ácido, neutro e alcalino (Roberts, 1992)

a formação de pontes de hidrogênio entre fibras e as moléculas de água. Assim, o número de ligações interfibrilares aumenta, tornando o arranjo fibroso mais resistente tanto em meio aquoso quanto após a secagem da folha. Os compostos frequentemente empregados para esse fim são as poliácridamidas aniônicas e catiônicas, poliaminas e poliamidas. Iminas, uréia formaldeído e melamina formaldeído também são empregados especificamente para resistência a úmido (Proverb, 1999).

4. As interações na máquina de papel, teoria e realidade

"Devemos ser mais cuidadosos em expressar de maneira tão confiante nossas opiniões acerca dos fe-

grande parte ainda desconhecido. A investigação de um sistema em laboratório, contendo a fibra e um segundo componente, i.e., carga, polieletrólito, amido, em um meio de força iônica constante e conhecida, permite o estudo da cinética de adsorção e um tratamento teórico do fenômeno, mesmo que com alguns limites. No caso da máquina de papel, o sistema é composto pela fibra e um conjunto de componentes em condições em que a consistência e a força iônica podem variar sensivelmente.

A presença de cátions inorgânicos e orgânicos na água branca e como aditivos do processo e sua respectiva competição pelos mesmos grupos aniônicos na fibra são apenas um

exemplo. Pouco se conhece se há competição entre os componentes da fabricação pelos grupos aniônicos ou se alguns componentes são substituídos no mesmo sítio por um outro de maior afinidade nos diferentes estágios de fabricação. Um importante fator presente na máquina de papel é o tempo para que as interações aconteçam, em nível de segundos. Experimentos de laboratório mostram que, embora a floculação ocorra em menos de um segundo, a difusão de polieletrólitos pela parede celular de fibras *kraft* pode demorar até 30 minutos e, no caso de polpa mecânica, até duas horas. Isto pode ser uma indicação de que somente alguns grupos aniônicos da fibra são acessíveis para efetiva troca iônica durante a fabricação de papel.

A acessibilidade dos grupos aniônicos na fibra é dependente do meio em que ela se encontra, contra-íons dos grupos carboxílicos, no caso de polpa química branqueada e, conseqüente grau de *swelling* da parede celular (Sjöstrom, 1989). Provavelmente, as interações com os grupos superficiais são favorecidas devido a maior acessibilidade na dinâmica de fabricação, mas isso também aumenta a possibilidade de competição e ou substituição nos sítios de troca iônica presentes na fibra. Fibras ECF apresentam cerca de 20 % do total de grupos aniônicos na superfície (Laine et al, 1996), o que, no caso da fibra branqueada de bétula, é aproximadamente 10 mmol/g na camada externa de 10 nm. A distribuição destes grupos e suas interações com os outros componentes de fabricação e nas ligações fibra-fibra ainda são pouco conhecidas.

As rotineiras determinações de condutividade, turbidez e demanda catiônica no processo de fabricação de papel ainda são parâmetros limitados para permitir interpretações dos fenômenos aqui discutidos, pois são parâmetros não específicos.

Determinações de carbono orgânico total na água branca podem também auxiliar na quantificação de substâncias dissolvidas e partículas coloidais, mas também é uma determinação não específica. Investigar quais componentes estão ligados à fibra parece uma tarefa mais viável, principalmente usando métodos de microscopia ou imagem química (Hagenhoff, 2000, Brinen, 1993) combinados com métodos físico-químicos de adsorção (Wågberg e Ödberg, 1989).

5. Engenharia de superfície, conceito e estratégias para a fibra de eucalipto

Engenharia de superfície é a aplicação de estratégias que visam a modificar a superfície de um material para conferir-lhe novas propriedades e envolve profissionais de diversas áreas, sendo usualmente aplicada ao revestimento de metais, embora já tenha sido sugerida para fibras celulósicas (Tze e Gardner, 1999).

O processo de fabricação de papel é um processo de modificação da superfície da fibra, sob muitos aspectos já discutidos até aqui, no entanto, não é reconhecido como tal. A falta desse entendimento implica na perda de oportunidade para desenvolvimento de novos papéis e fibras especiais. O conhecimento das interações presentes na fabricação em nível molecular é um grande desafio com perspectivas atrativas do ponto de vista científico e de mercado. A redução do número de matérias-primas empregado na formulação e um novo diferencial de competitividade dos produtos poderão ser viabilizados com esse conhecimento.

A modificação da superfície da fibra de eucalipto, visando a atender às necessidades de diferentes tipos de papel produzidos, bem como melhorar propriedades físico-

mecânicas, printabilidade e de absorção é uma estratégia que pode agregar valor a este material, permitir a diferenciação no mercado internacional e fortalecer a posição brasileira por meio de patentes. Efeitos dos processos de polpação e refino na composição química da superfície de eucalipto e suas conseqüências em propriedades físico-mecânicas e de absorção já foram demonstradas (Fardim, 1999).

6. Conclusão

Os conceitos de química de superfície estão envolvidos praticamente em todas as etapas de fabricação e uso do papel. Durante a etapa úmida da máquina de papel há a predominância de interações superficiais, visando à formação de flocos que possuam uma resistência bem definida às forças hidrodinâmicas e de cisalhamento presentes no processo. A superfície da fibra celulósica apresenta características experimentais que contrariam algumas definições correntes em modelos qualitativos, quantitativos e misto. Dados recentes indicam que a superfície tem caráter heterogêneo e uma complexidade não considerada nestes modelos. As interações entre a fibra celulósica e os componentes de fabricação na máquina de papel ainda são baseadas em hipóteses e modelos limitados a dois ou três componentes e requerem uma investigação mais próxima da realidade. O conceito de engenharia de superfície aplicado usualmente para o revestimento de metais pode ser aplicado à superfície da fibra celulósica como um potencial de diferenciação tecnológica para a fibra e o papel de eucalipto.

Referências bibliográficas

Beghello, L. (1998): "The tendency of fibres to build flocs". Tese

de Doutorado. Åbo Akademi University, Turku/Åbo.

Berg J.C. (1993): The importance of acid base interactions in wetting, coating, adhesion and related phenomena. *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, 8(1), 75.

Brinen, J.S. e Proverb R. (1991): SIMS Imaging of paper surfaces – Part 2 – Distribution of organic surfactants. *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, 6(4), 177.

Brinen, J.S. (1993): The observation and distribution of organic additives on paper surfaces using surface spectroscopic techniques. *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, 8(1), 123.

Brinen J.S., Greenhouse S. e Dunlop-Jones, N. (1991): SIMS (secondary ion mass spectrometry) imaging: A new approach for studying paper surfaces. *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, 6(2), 47.

Buchert, J., Carlsson G., Viikari L. and Strom G. (1996): Surface characterization of unbleached kraft pulps by enzymatic peeling and ESCA. *Holzforschung*, 50(1), 69.

Carlsson G. (1996): "Surface composition of wood pulp fibers - relevance to wettability, sorption and adhesion". Tese de Doutorado, Royal Institute of Technology, Estocolmo.

Clark J.A. (1978): "Pulp Technology and Treatment for Paper". Miller Freeman Publications, São Francisco, p. 48.

Everett, D.H. (1989): "Basic principles of colloid science". Royal Society of Chemistry, Londres, p.121.

Fardim, P. (1999): "Composição química da superfície da polpa kraft de eucalyptus: Caracterização e influências nas propriedades físicas e físico-químicas das fibras". Tese de Doutorado, Instituto de Química,

Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP.

Fardim, P. e Durán, N. (2000a): Surface properties investigation of unbleached eucalyptus kraft pulp using apparent contact angle measurements. *Proc. Third Int. Symp., Workshop Prog. Prod. Process. Cell. Fibers Nat. Polm., ISNaPOL*, 241.

Fardim, P. e Durán, N. (2000b): Surface characterisation of unbleached eucalyptus kraft pulp using XPS and TOF-SIMS. *Proc. Sixth Eur. Workshop Lignocell. Pulp, EWLP*, 307.

Fardim, P. e Durán, N. (2001): Surface chemical composition and mechanical properties of eucalyptus grandis kraft pulp investigated by XPS and PCA. *Proc. 11th Int. Symp. Wood Pulping Chem., ISWPC*, 1, 305.

Fardim, P., Holmbom, B., Ivaska, A., Mortha, G. e Laine, J. (2001): Anionic groups in different pulp fibres. *Proc. Seventh Braz. Symp. Chem. Lignins Wood Comp., BSCLW*, 2, 309.

Gerly, A. e Cléménçon, I. (1999): The effect of flocculant/microparticles retention programs on floc properties. *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, 14(1), 23.

Hagenhoff, B. (2000): High resolution surface analysis by TOF-SIMS. *Mikrochim. Acta*, 132, 259.

Herrington, T.M. e Midmore, B.R. (1984a): Adsorption of ions at the cellulose aqueous electrolyte interface. Part 2- Determination of surface area of cellulose fibres. *J. Chem. Soc. Faraday T.*, 1, 80, 1539.

Herrington, T.M. e Midmore, B.R. (1984b): Adsorption of ions at the cellulose aqueous electrolyte interface. Part 3-Calculation of the po-

tential at the surface of cellulose fibers. *J. Chem. Soc. Faraday T.*, 1, 80, 1553.

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

Jacobs, A., Sjoberg, J., e Dahlman, O. (1999): Xylan structure and distribution in kraft pulp fibers. *Proc. 10th Int. Symp. Wood Pulping Chem., ISWPC*, Vol 1, 186.

Kerekes, R. S., Soszynski, R. e Tam Doo, P.A. (1985): In "Paper-making Raw Materials", T. Eighth Fund. Res, Symp., Ed. V. Punton. Mechanical Engineering Publications Ltd., Londres, p. 265.

Kolseth P. e Ruvo A. (1986): The cell wall components of wood pulp fibers. In "Paper Structure and Properties". Eds P. Kolseth e A. Ruvo, Marcel Dekker, New York, p. 3.

Laine J. e Stenius P. (1996): The Effect of ECF and TCF Bleaching on the surface Chemical composition of kraft pulp as determined by ESCA. *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, 11(3), 201.

Laine, J., Buchert, J., Viikari, L., Stenius, P. (1996): Characterization of unbleached kraft pulps by enzymatic treatment, potentiometric titration and polyelectrolyte adsorption. *Holzforschung*, 50, 208.

Laine, J., Stenius P., Carlsson G. e Strom G. (1994): Surface characterization of unbleached kraft pulps by means of ESCA. *Cellulose*, 1, 145.

Larsson, P.T., Wickholm, K. e Iversen T. (1997): A CP/MAS ¹³C NMR investigation of molecular ordering in celluloses. *Carbohydr. Res.*, 302, 19.

Lindquist A. e Dahlman O. (1998): Characterization of pulp hemicelluloses using MALDI-TOF-SIMS. Proc. Fifth Eur. Workshop Lignocell. Pulp, EWLP, 483.

Lindström, T. (1989): Some fundamental chemical aspects on paper forming. In "Fundamentals of papermaking", Vol 1, Mechanical Engineering Publishing Ltd., Londres, p. 309.

Lorenzoni, D.E.D.P. (1998). "Lignin studied by atomic force microscopy". Tese de Doutorado, Universidade de Basle, Suíça.

Maloney, T.C. e Paulapuro, H. (1999): The formation of pores in the cell wall. J. Pulp Pap Sci, 25(12), 430.

Mangelsdorf, C.S, e White, R.L. (1998). The dynamic double layer, Part 1-Theory of a mobile Stern layer. J. Chem. Soc. Faraday T., 94(16), 2441.

Okamoto, T. e Meshitsuka, G. (1999): Interpretation of AFM image of kraft pulp. Proc. 10th Int. Symp. Wood Pulping Chem., ISWPC, 1, 154.

Overbeek, J. T. (1977): Recent developments in the understanding of colloid stability. J. Colloid Interf. Sci., 58 (2), 408.

Ozaki Y. and Sawatari A. (1997): Surface characterization of a rosin sizing agent in paper by means of EPMA, ESCA and TOF-SIMS, Nord. Pulp Pap. Res. J., 12(4), 260.

Pelton, R. (1993): A model of the external surface of wood pulp fibers. Nord. Pulp Pap. Res. J., 8(1), 113.

Perry, S.S. e Somorjai, G. A. (1994): Characterization of organic surfaces. Anal. Chem., 63(7), 403.

Proverb, R.J. (1999): Wet & dry strength additives in paper and board. A química da parte úmida do papel, Workshop, XXII Congresso Anual da Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel, ABTCP.

Roberts, J. (1992): "Neutral and alkaline sizing". PIRA Publications, Londres.

Rydholm S.A. (1965): "Pulping Process". Interscience Publishers, New York, p. 72.

Salmén, L. (1986): The cell wall as a composite structure. In "Paper Structure and Properties", Eds P. Kolseth P. e A. Ruvo, Marcel Dekker, New York, p. 51.

Shaw, D. J. (1975): "Introdução à química dos colóides e de superfícies". Edgard Blucher, São Paulo, p.183.

Simola, J., Malkavaara, P., Alen, R., Peltonen, J. (1999): Scanning probe microscopy of pine and birch kraft pulp fibres, Polymer, 41(6), 2121.

Sjöberg, J. Kleen, M., Nilsson, H., Roland, A. e Dahlman, O. (1999): PCA classification of lignin in surface materials and fibres from softwood chemical pulps. Proc. 10th Int. Symp. Wood Pulping Chem., ISWPC, 1, 270.

Sjöstrom E. (1989). The origin of charge on celulosic fibers. Nord. Pulp Pap. Res. J., 4(2), 90.

Stén, M. (2000): Importance of papermaking chemistry. In "Papermaking Chemistry". Eds. Série J. Gullichsen e H. Paulapuro, Ed. Livro L. Neimo. Fapet Oy, Helsinque, p. 15.

Sugiyama, J., Vuong, R. e Chanzy, H. (1991): Electron diffraction study on the two crystalline phases occurring in native cellulose

from algal cell wall. Macromolecules, 24, 4168.

Swerin, A. (1995). "Flocculation and fiber network strength in papermaking suspensions flocculated by retention aids systems". Tese de Doutorado. Royal Institute of Technology, Estolcomo.

Treimanis A. (1996). Wood pulp fiber structure and chemical composition, their influence on technological processes. Nord. Pulp Pap. Res. J., 12(3), 146.

Tze, W.T. and Gardner, D.J. (1999): Effects of swelling treatments on fibre surface chemistry. Book of Abstracts, 218th ACS National Meeting, New Orleans, CELL 042.

Webb L. (1994): Papermaking chemistry: Exact science or black art? Pulp Pap. Intern., 36(1), 31.

Weise, U. (1998): Hornification mechanisms and terminology. Pap. Puu, 80(2), 110.

Westermarck, U. (1999): The content of lignin on pulp fiber surfaces. Proc. 10th Int. Symp. Wood Pulping Chem., ISWPC, 1, 40.

Westermarck, U., Heinesson A. e Simonson, R. (1995): Removal of lignin-rich surface material from unbleached kraft fibres. Holzforschung, 49(4), 313.

Wågberg, L. e Odberg, L. (1989): Polymer adsorption on cellulosic fibers. Nord. Pulp Pap. Res. J., 4(2), 135.

Wågberg, L. (1987): Adsorption of polyelectrolytes and polymer-induced flocculation of cellulosic fibres. Tese de Doutorado. Royal Institute of Technology. Estolcomo, p. 9.

www.abo.fi/fak/ktf/pap (2001): Åbo Akademi Website 