



# Determinação do percentual de hidrólise do Anidrido Alquenil Succínico (ASA), via espectroscopia de infravermelho

*Determining Alkenyl Succinic Anhydride (ASA) hydrolysis percentage via Infrared Spectroscopy*

**Autores:** Alexandre S. Ricobello<sup>1</sup>, Guillermo I. Sevrini<sup>2</sup>, Paulo R. B. Pelissari<sup>2</sup>, Suzana Yuri Kaneco<sup>2</sup>, Valdemir A Moretti<sup>1</sup>

**Palavras-chave:** ASA; Hidrólise; Colagem Alcalina; Anidrido Alquenil Succínico; Extração; Solvente; Apolar; Espectro; Infravermelho; Coeficiente de Distribuição ( $K_D$ ).

## RESUMO

A utilização de cargas minerais, que promovem a alcalinização do meio na fabricação de papel, exige a utilização de agentes de colagem interna adequados. Foram desenvolvidos pelo menos dois tipos de agentes de colagem interna para o processo alcalino, o AKD – Dímero de Alquil Ceteno e o ASA – Anidrido Alquenil Succínico. Por se tratar de um anidrido e por isso mesmo ser muito reativo, o ASA tem um comportamento que requer muitos cuida-

## Abstract

Fillers used in paper production promote alkalinity to the medium, and require the use of adequate internal sizing agents. Therefore at least two sizing agents were developed to satisfy the needs of alkaline sizing: AKD and ASA. As an anhydride, ASA is very reactive, and must be handled carefully during storage and application.

The high water affinity makes ASA extremely susceptible to hydrolysis, and formation of non-soluble salts in presence of metal may occurs. These salts are source of chemical deposits in the approach flow system of the papermachine, hence its formation must be eliminated or minimized. The first step to reach this goal is to determine how much of ASA applied to the stock suffers hydrolysis due to the emulsification process.

This work proposes a methodology based on extraction of ASA and its hydrolyzed form, HASA, by a non-polar solvent followed by determination of HASA concentration by infrared spectroscopy. This novel method has shown consistent technical and statistical consistency and the mathematic models obtained from the treatment of the experimental data present adequate reproducibility.

**Keywords:** ASA, Hydrolysis, Alkaline Sizing, Alkenyl Succinic Anhydride, Extraction, Solvent, Non-polar, Spectrum, Infrared, Distribution Coefficient ( $K_D$ ).

## Referências dos autores:

- 1 Votorantim Celulose e Papel S/A Piracicaba - BR
- 2 Votorantim Celulose e Papel S/A Luiz Antônio - BR

dos durante a estocagem e aplicação do produto no processo produtivo.

A alta afinidade por água torna o ASA extremamente susceptível à hidrólise, podendo produzir sais insolúveis com os metais que sempre estão presentes nas suspensões fibrosas. Esses sais podem se tornar fonte de depósitos químicos trazendo prejuízo ao processo, devendo ser eliminados ou, pelo menos, devem ter sua formação minimizada. O primeiro passo para atingir esse objetivo é reduzir a formação do ácido alquênil succínico, HASA, proveniente da reação de hidrólise do ASA. Portanto, determinar quanto do ASA aplicado na massa sofre hidrólise no próprio processo de emulsificação passa a ser caminho crítico para garantir um sistema limpo e boa performance de máquina.

É então proposta uma metodologia de análise baseada na extração do ASA e de seu hidrolisado, o HASA, através de um solvente apolar e a análise via espectroscopia na região do Infravermelho para determinar a concentração relativa de HASA no extrato. A metodologia mostrou-se consistente, tanto sob o aspecto técnico quanto estatístico, e os modelos matemáticos obtidos a partir do tratamento dos dados experimentais apresentam reprodutibilidade adequada.

## INTRODUÇÃO

O advento da colagem alcalina na fabricação de papel proporcionou a possibilidade de se trabalhar com produtos mais duráveis e de maior brancura empregando o Carbonato de Cálcio como carga. A modificação do pH de trabalho na fabricação do papel imposta pela carga mineral alcalina exigiu o desenvolvimento de uma tecnologia de colagem baseada em novos agentes sintéticos: AKD – Dímero de Alquil Ceteno, e o ASA – Anidrido Alquênil Succínico. O ASA se destaca por possibilitar a definição do nível final de colagem na própria máquina de papel, dispensando pós-cura do produto. Entre-

tanto, a possibilidade de definir rapidamente a colagem esbarra em algumas restrições de uso do produto. Por se tratar de um anidrido, o ASA, que fisicamente se apresenta como um líquido oleoso imiscível em água, tem alta afinidade por ela devido à função anidrido, o que implica na observância de vários cuidados durante sua aplicação e armazenamento.

Na década de 70<sup>1</sup>, quando o ASA foi introduzido no processo de colagem neutra / alcalina na fabricação de papel, o maior problema detectado nas fábricas era a formação de depósitos de origem química, formados predominantemente por sais<sup>2</sup> de ASA, os Alquênil Succinatos de metais alcalino terrosos ( $\text{Ca}^{++}$  e  $\text{Mg}^{++}$ ) ou de transição (principalmente  $\text{Al}^{+++}$ ). Esses sais, com destaque para os de cálcio ou magnésio, devido à alta adesividade, depositavam-se em tubulações, tanques, rolos, feltros, etc., formando grandes volumes de depósitos que, ao se soltarem, comprometiam significativamente o andamento das máquinas. Foi identificado que, na época, parte dos problemas era proveniente da baixa qualidade do ASA que poderia apresentar matérias-primas não reagidas em quantidades significativas tornando a reatividade do produto com a água ainda maior. Em 1973, Pliev<sup>3</sup> e colaboradores propuseram um método baseado na espectroscopia de Infravermelho para quantificar a formação do Anidrido Alquênil Succínico e do áci-

do correspondente para permitir o controle do processo produtivo para a indústria do ASA, facilitando o desenvolvimento de ASA de alta pureza.

## Obtenção do ASA e sua utilização nas indústrias de Papel

O ASA é sintetizado a partir da reação de condensação de uma olefina (C16 a C18) com o Anidrido Maléico, conforme a reação demonstrada na figura 1.

O produto resultante da reação – ASA apresenta-se fisicamente como um óleo imiscível com a água (os radicais alquílicos R1 e R2 conferem a hidrofobicidade característica do produto), e deve ser previamente emulsificado para que possa ser aplicado à suspensão fibrosa. Para preparar as emulsões normalmente são utilizados emulsificadores mecânicos de alto cisalhamento que emulsificam o ASA em um veículo que possa conferir estabilidade à emulsão. O veículo mais utilizado é o amido catiônico que, agindo como um colóide protetor mantém as partículas afastadas devido à repulsão eletrostática. Por outro lado, essa mesma carga elétrica facilita a aproximação entre as partículas e a massa.

O mecanismo de atuação do ASA normalmente aceito para explicar como as fibras celulósicas se tornam hidrofóbicas deve-se à alta reatividade da função química anidrido e sua reação com as hidroxilas livres da ce-

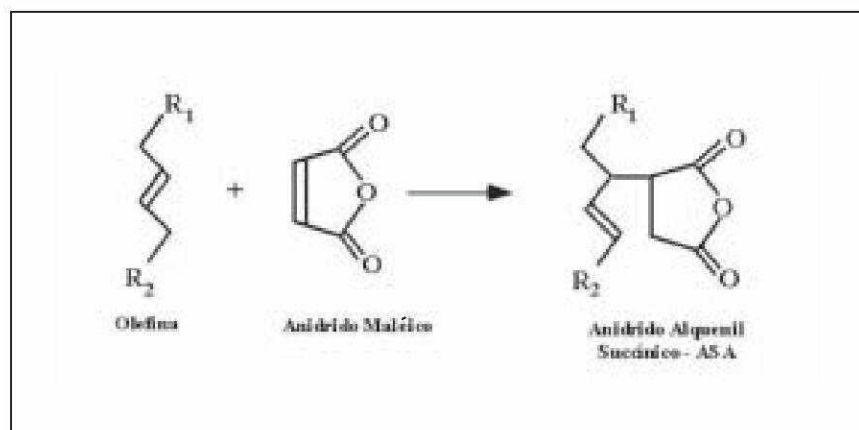


Figura 1 – Esquema básico da síntese do Anidrido Alquênil Succínico

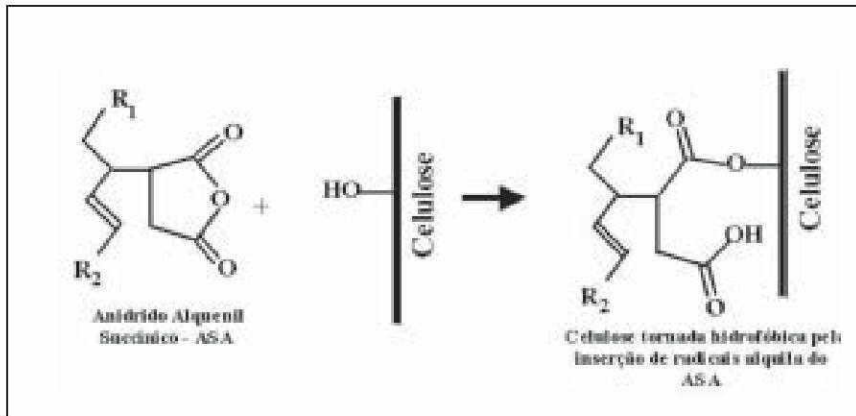


Figura 2 – Mecanismo de ação da cola ASA ao tornar hidrofóbica a fibra celulósica

lulose, conferindo então colagem ao papel (Fig. 2).

Entretanto, apesar de protegido pela emulsão, a elevada reatividade da função química anidrido confere ao ASA uma grande tendência à hidrólise, produzindo o ácido Alquenil Succínico (HASA) que, por sua vez, possibilita a formação de seus sais, como ilustra a Figura 3.

O ácido Alquenil Succínico (HASA) não reage facilmente com a hidroxila celulósica, o que o torna indesejável ao processo. Outro fator indesejável é a facilidade de formação de sais insolúveis com os íons metálicos normalmente presentes no processo, resultando na, ou contribuindo para a formação dos indesejáveis depósitos químicos no processo de fabricação do papel.

O controle do nível de hidrólise no ASA puro ou durante sua emulsificação e aplicação, é então fator decisivo

no sucesso da sua utilização na fabricação de papel, visto que alguma hidrólise inevitavelmente ocorre. O controle de variáveis como pH, temperatura, tamanho de partícula, alcalinidade, além de outras, minimizam o grau de hidrólise<sup>5-7</sup>.

Os efeitos de um alto nível de hidrólise muitas vezes só são percebidos quando ocorre formação de depósitos contendo o hidrolisado, chegando a comprometer o andamento de máquina (quebras) e a qualidade do papel (manchas, furos), tornando necessárias freqüentes limpezas e boil-outs. Se ocorrer deficiência de colagem devido à hidrólise do ASA, normalmente a primeira reação para corrigi-la é aplicar maior quantidade do agente de colagem, o que normalmente agrava o problema da hidrólise, levando a um círculo vicioso que compromete a limpeza da máquina com grande rapidez.

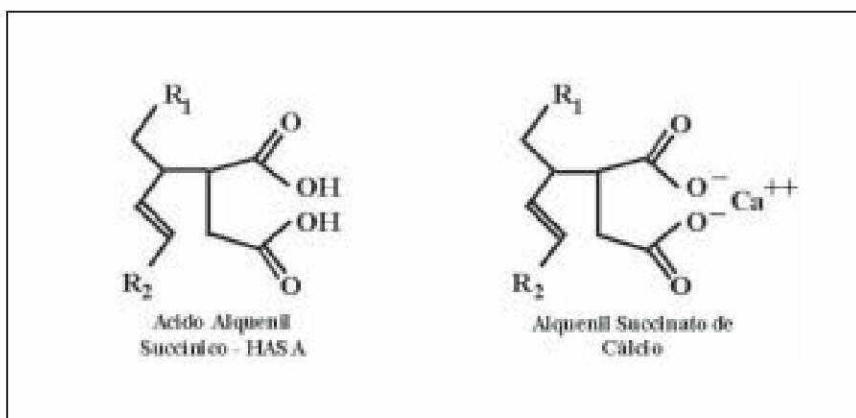


Figura 3 – Estrutura química do ácido Alquenil Succínico e do sal de Cálcio

Torna-se imperativo, portanto, conhecer o nível de hidrólise, tanto no ASA puro quanto nas emulsões preparadas *in situ* para a aplicação do produto, a fim de se determinar as condições ideais de trabalho, onde o grau de hidrólise, que sempre existe, seja insuficiente para impor perdas consideráveis ao sistema.

### Determinação do grau de hidrólise – Métodos

Não há metodologia oficialmente reconhecida (TAPPI, ISO) para a determinação do grau de hidrólise do ASA, mas são conhecidos pelo menos dois métodos eventualmente empregados para a determinação do nível de hidrólise do ASA puro ou em emulsão, ambos baseados em titulações potenciométricas. O primeiro deles procura determinar o conteúdo de ácido livre através da titulação direta do mesmo com NaOH 0,1N até pH 7,0, com posterior desconto do volume gasto na determinação de uma prova em branco. O segundo método utiliza excesso de uma amina cíclica, a Morfolina, para a reação com o ácido livre presente na cola pura ou na emulsão com o amido catiônico, e a posterior determinação da Morfolina não reagida. Cada um desses métodos oferece a possibilidade de quantificar o HASA, porém, apresentam algumas limitações ou deficiências. O primeiro por carregar erros devido a diluições e aproximações necessárias durante as determinações, além de pré-estabelecer o ponto final da reação num pH neutro; o segundo por trabalhar num meio não aquoso e exigir elevado tempo reacional. Ambos têm baixa seletividade, principalmente nas emulsões, pois todo o ácido presente é determinado nas titulações.

O intuito deste trabalho é apresentar uma metodologia inovadora, rápida e confiável para a quantificação do HASA nas emulsões, baseada na extração do ASA e do HASA com solvente apolar, e posterior determina-

ção da quantidade relativa de HASA no extrato não aquoso, por espectroscopia na região do Infravermelho.

## DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

### Fundamentos da Espectroscopia no Infravermelho

A determinação quantitativa de substâncias por espectroscopia é muito empregada, nos mais diversos campos da indústria. A região do espectro eletromagnético correspondente ao Infravermelho médio corresponde à

radiação cujo conteúdo energético é suficiente para provocar as vibrações moleculares quando absorvido pela matéria. Como cada tipo de ligação química possui características próprias devido ao comprimento da ligação, diferença de eletronegatividade entre os participantes da ligação, diferença de massa entre os átomos participantes, etc., e as absorções só serem detectadas quando há variação no momento de dipolo da ligação, é esperado que cada tipo de ligação absorva energia quantizada em níveis específicos, caracterizando então absorções

em diferentes comprimentos de onda.

No caso específico do ASA, normalmente explica-se a ocorrência das duas absorções atribuídas às carbonilas (vide figura 4), ao estiramento simétrico ( $\sim 1.860\text{ cm}^{-1}$ ) e ao estiramento anti-simétrico ( $\sim 1.780\text{ cm}^{-1}$ ) do grupo funcional anidrido. A hidrólise do ASA provoca a quebra do anel e produz o HASA, que passa a apresentar uma única banda de absorção devido a carbonila, em  $\sim 1.710\text{ cm}^{-1}$ .

O fato de possuírem absorções características em diferentes comprimentos de onda confere três bandas de absorção distintas às misturas de ASA e HASA. A figura 5 mostra a região dos espectros expandida, compreendida entre  $(2000 - 1500)\text{ cm}^{-1}$ , onde se localizam as bandas das carbonilas de misturas de diferentes conteúdos de ASA/HASA.

É nítido que quanto maior a concentração relativa de HASA mais intensa é a banda devido à carbonila do ácido, e menos intensas as bandas devido às carbonilas do anidrido. Trabalhando com a razão de intensidades de absorção/transmissão das diferentes bandas relacionadas às carbonilas, e representando-as num gráfico em função da concentração, é possível determinar quantitativamente o nível de hidrólise da cola ASA pura ou emulsificada. Desta maneira, um conteúdo desconhecido de HASA pode ser estudado e sua concentração relativa determinada por comparação com uma curva de calibração previamente determinada ou calculada através da equação obtida na regressão.

A espectroscopia no IV possibilita, no caso da determinação do grau de hidrólise da cola ASA, uma vantagem significativa quando comparado às metodologias que utilizam a titulometria como princípio, seja pela rapidez ou pela confiabilidade. O desenvolvimento de equipamentos de espectroscopia com transformada de Fourier (FTIR), tornou a obtenção de espectros muito rápida e permite a acumulação de espectros com

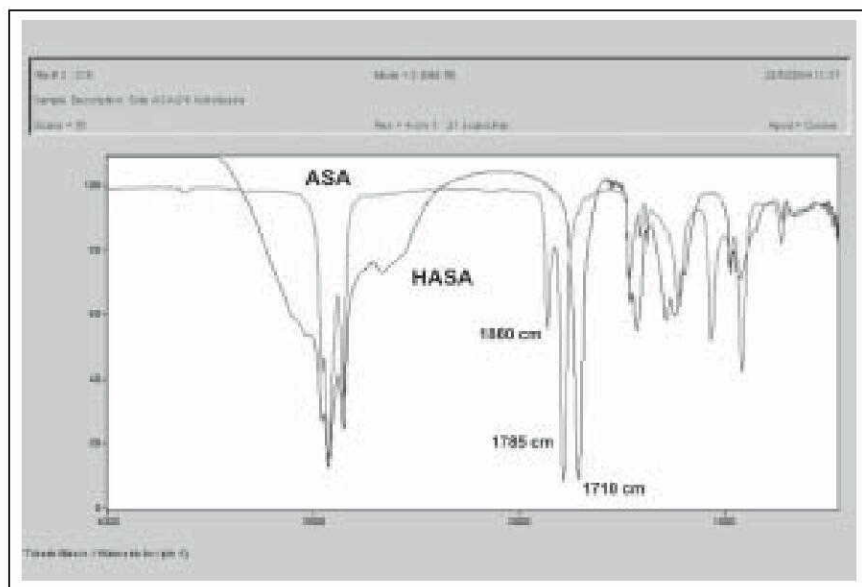


Figura 4 – Espectros completos  $(4000 - 450\text{ cm}^{-1})$  de absorção no IV do ASA e de seu hidrolisado, HASA

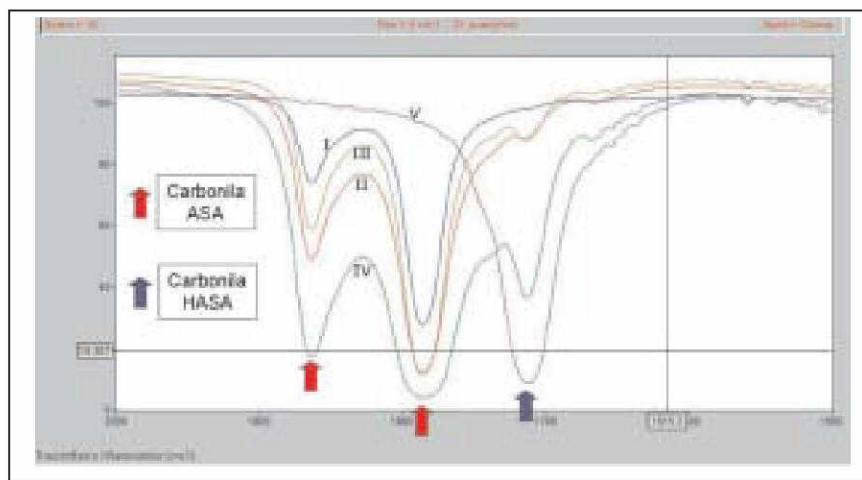


Figura 5 – Expansão da região de absorção das carbonilas, compreendida entre  $2000$  e  $1500\text{ cm}^{-1}$ , de espectros de absorção no IV de misturas com conteúdo crescente de HASA: I – 100% ASA; II – 1,725% HASA; III – 4,937% HASA; IV – 9,163% HASA; V – 100% HASA

maximização da relação sinal / ruído, tornando a técnica muito sensível e reprodutível. Isso, por sua vez, possibilita o trabalho com diminutas quantidades de material. Normalmente, poucos miligramas de material são suficientes para se obter um bom espectro.

### Fundamentos da metodologia desenvolvida

#### Extração do ASA/HASA de emulsões, em solvente apolar

O princípio do método proposto é baseado na técnica de extração líquido / líquido<sup>11-13</sup>, onde um soluto solúvel em dois solventes diferentes e imiscíveis entre si, tende a se solubilizar nas duas fases líquidas mantendo, no equilíbrio, uma razão bem determinada entre as concentrações em cada fase, que depende da afinidade química do soluto com cada fase. A metodologia proposta nesse trabalho parte, então, de um volume reduzido de cola ASA pura ou da própria emulsão de ASA em amido, sem que haja a necessidade de se conhecer a relação amido/ASA ou sua concentração específica, o pH, o volume utilizado ou outro parâmetro qualquer, pois o objetivo é determinar a razão de concentrações, molar ou percentual, de HASA na amostra a partir do cálculo da razão entre as intensidades das bandas das carbonilas no espectro de IV da mesma.

Para o ASA puro não é necessário realizar qualquer extração, visto já estar na forma e condição necessária para a obtenção de um espectro no Infravermelho, exigindo somente uma diluição em solvente volátil adequado (Acetona ou Hexano p.a.) para que seja possível aplicar uma pequena quantidade do material sobre as celas de NaCl ou KBr, produzindo um filme fino e homogêneo. No caso das emulsões, entretanto, é necessário primeiramente liberar o ASA e o HASA que estão protegidos pelo amido catiônico, para que a solubilização num solvente apolar possa ser conseguida. As fases do processo de extração compreendem:

- quebra da emulsão [ASA/HASA – Amido] através da adição de Acetona, que permite que a cola permaneça dispersa ou na mistura Água/Acetona e,
- extração do ASA e do HASA com o auxílio do Hexano, que possibilita a solubilização do material oleoso (ASA + HASA), devido à maior afinidade química entre eles.

A adição da quantidade especificada, tanto de Acetona quanto de Hexano garante a formação das duas fases necessárias ao processo de extração, com a fase aquosa contendo parte da acetona adicionada ocupando a parte inferior da mistura no tubo ou recipiente utilizado para a extração, e a fase

do Hexano, com o restante da Acetona, permanecendo na parte superior.

#### Construção de uma curva de calibração

O primeiro passo para a construção de uma curva de calibração é a obtenção do HASA puro. Esse material pode ser sintetizado a partir de uma amostra de ASA comercial, forçando a hidrólise do produto pela adição de uma quantidade suficiente de água. Para se verificar se a hidrólise foi total, é necessário obter um espectro de IV com o material. A ausência de bandas em  $1.860\text{ cm}^{-1}$  e  $1780\text{ cm}^{-1}$ , demonstra que a reação foi completa.

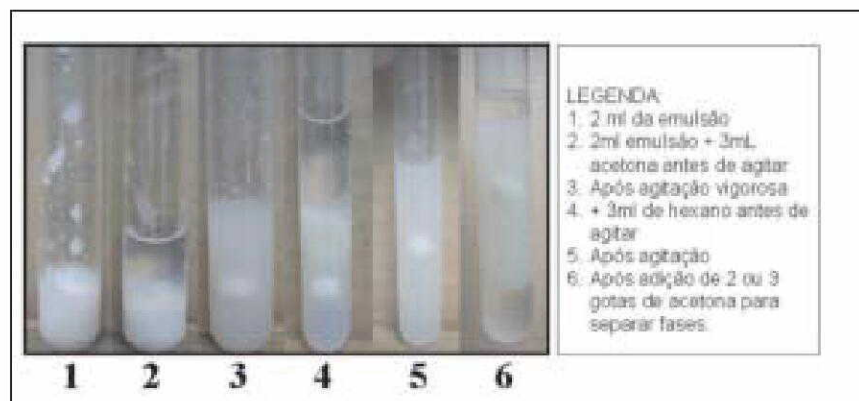


Figura 6 – Fases do processo de extração do ASA e seu hidrolisado, HASA, através da adição de Acetona para proporcionar a quebra da emulsão e a adição de Hexano, para retirar os materiais oleosos

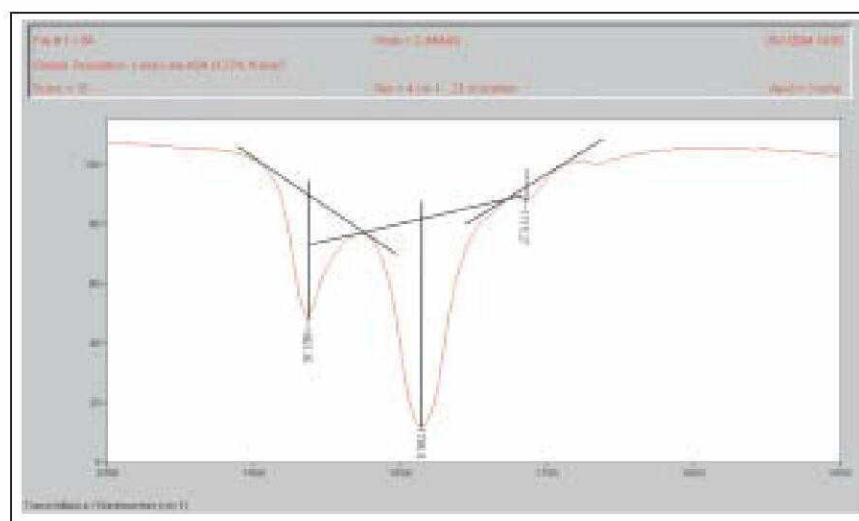


Figura 7 – Determinação da amplitude das bandas das carbonilas para o ASA ( $1.863$  e  $1.785\text{ cm}^{-1}$ ) e para o HASA ( $1.715\text{ cm}^{-1}$ ) em espectro da transmitância para mistura contendo 1,725% de HASA

Para a construção da curva de calibração, misturas de concentração conhecida usando ASA puro e o HASA sintetizado devem ser preparadas por pesagem em balança analítica. Algumas gotas de cada uma das soluções preparadas devem ser depositadas, separadamente, sobre celas de NaCl ou KBr, próprias para a utilização no IV, a fim de produzir um filme fino da mistura ASA / HASA sobre a mesma. A obtenção do espectro nos equipamentos de FTIR normalmente é simples e rápida.

Os equipamentos de FTIR são dotados de software para o tratamento dos dados e posterior análise dos espectros. A opção de análise do espectro por cálculos matemáticos permite a obtenção das amplitudes das bandas ou de suas áreas, tanto para o espectro representado em Transmissão quanto em Absorbância. A medida da área da banda no espectro de Absorbância normalmente representa de forma mais adequada a contribuição da espécie na mistura, mas a amplitude também pode oferecer correlação adequada. No caso deste trabalho, foi utilizado um Espectrofotômetro Interferométrico por Transformada de Fourier, Modelo MB-100, Bomem, munido de software para análise numérica das áreas e amplitudes das bandas.

Entretanto, também é possível calcular a amplitude das bandas manualmente, simplesmente imprimindo os espectros completos ou a expansão de um determinado intervalo de frequências, medindo com escala milimetrada a distância entre o máximo da banda de Transmissão ou Absorção e a linha de base previamente traçada. A definição da linha de base pode ser verificada na literatura<sup>14,15</sup>, mas normalmente basta uma reta tangenciando os limites da banda (Figura 7). É possível ainda estimar a área das bandas em espectros impressos, porém é tarefa difícil e propensa a erros, razão pela qual foi descartada.

São necessárias pelo menos cin-

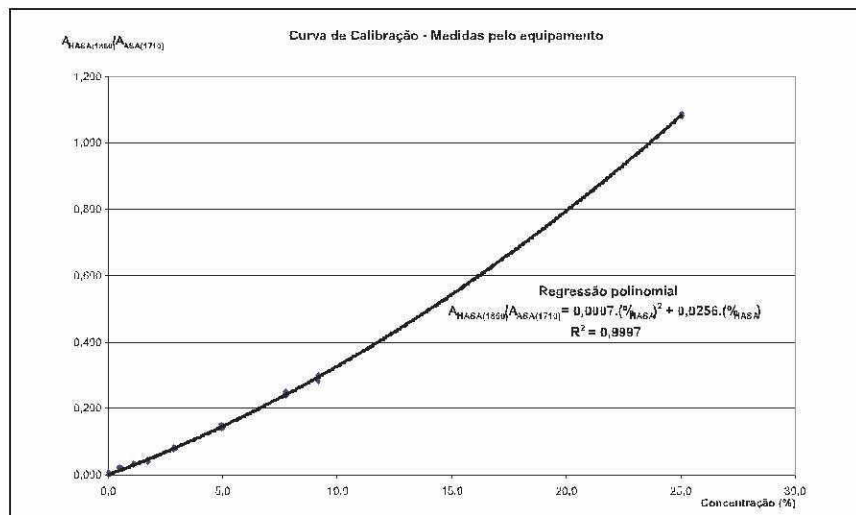


Figura 8 – Curva de calibração construída a partir da relação das Absorbâncias das bandas em  $1710\text{cm}^{-1}$  (HASA) e  $1860\text{cm}^{-1}$  (ASA, vibração simétrica das carbonilas), em função da concentração percentual de HASA na mistura

co misturas de concentrações diferentes para construir uma boa curva de calibração. Caso não haja a disponibilidade de ASA isento de HASA, é possível estimar a quantidade de HASA no ASA puro, prolongando a curva calculada até o valor nulo da razão  $A_{\text{HASA}}/A_{\text{ASA}}$ . O valor nulo deve corresponder a uma concentração negativa, mas igual em módulo à concentração residual de HASA no ASA. Esse valor pode então ser utilizado para encontrar o teor real do HASA nas misturas previamente preparadas. Isso fará com que a curva calculada necessariamente passe pelo zero e seja absolutamente adequada para estimar a concentração de HASA em qualquer outra amostra de ASA ou emulsão da mesma.

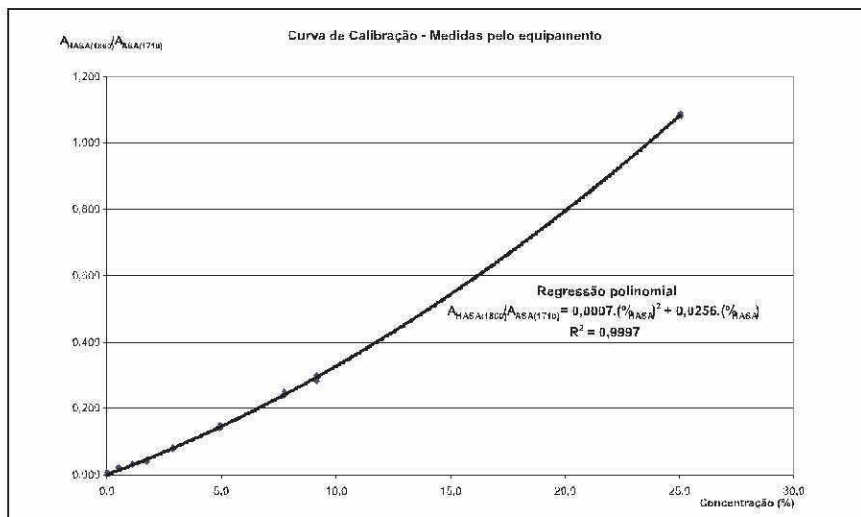
A opção de representar as concentrações do ASA ou do HASA em termos percentuais traz alguns inconvenientes, pois, numa análise criteriosa, a lei de Beer prevê relação linear somente entre a Absorbância e a concentração molar. É de se esperar, portanto, que as curvas obtidas utilizando-se os percentuais como abscissas, não apresentem o comportamento linear desejado, fato claramente demonstrado na Figura 8. Entre-

tanto, mencionar quantidades em termos percentuais simplifica significativamente o entendimento das relações entre os materiais, principalmente no dia a dia de uma fábrica. Pode-se demonstrar, entretanto, que a relação entre as concentrações molares  $C_{\text{HASA}}/C_{\text{ASA}}$ , pode ser obtida a partir das concentrações percentuais, através de:

$$C_{\text{HASA}}/C_{\text{ASA}} = (\%_{\text{HASA}} / (1 - (\%_{\text{HASA}} / 100))) * M_{\text{ASA}} / M_{\text{HASA}}, \text{ onde}$$

$M_{\text{ASA}} = 99 \text{ g/mol}$  e  $M_{\text{HASA}} = 117 \text{ g/mol}$ , o que torna possível montar a curva de calibração na forma estritamente indicada para verificar obediência quanto à Lei de Beer. A Figura 9 apresenta os mesmos dados da Figura 8, com e sem a correção da relação de concentrações mencionada.

Observa-se na Figura 9 que ocorre realmente uma linearização significativa da relação entre a concentração do HASA e a razão das Absorbâncias, mas a melhor curva de regressão ainda demonstra um desvio positivo da Lei de Beer, sugerindo um comportamento diferenciado da mistura ASA / HASA, como resultado da provável interação entre as espécies envolvidas.



**Figura 9 – Linearização da curva de calibração, através da transformação da concentração percentual para concentração molar (vide texto). Desvio da Lei de Beer posterior à correção da concentração sugere comportamento anômalo do sistema ASA / HASA**

**Tabela 1 – Cálculo da concentração final de HASA (ASA hidrolisada) em emulsões preparadas a partir de misturas de concentração conhecida de HASA em amido catiônico de mandioca, em pH 4,1 a 4% de concentração. Tempo de emulsificação de 3 minutos para cada situação, a 12.000rpm. Cálculos executados a partir de diferentes modelos e formas de aquisição de dados**

Emulsões - Cálculo da concentração de HASA após emulsificação				Concentração preparada			
Absorbância	Software do equip.	Área	Concentração Calculada	0	2,5	5	10
		Amplitude		0,848	2,848	5,284	10,151
	Medida Manual	Amplitude		0,981	2,971	5,422	10,281
				1,172	3,044	5,518	10,302

Finalmente, o cálculo do teor de material hidrolisado numa amostra qualquer pode ser realizado a partir da determinação da razão entre as áreas das bandas das diferentes carbonilas nos espectros de Absorbância / Transmitância da amostra específica, substituindo esse valor na equação de regressão determinada pela curva de calibração e encontrando as raízes da equação obtida com a substituição mencionada. Somente uma das raízes irá apresentar significado real (positiva), e será numericamente igual à concentração de HASA na amostra.

## RESULTADOS EXPERIMENTAIS

A fim de confirmar a aplicabilidade da metodologia proposta foram confeccionadas emulsões de ASA puro e misturas de ASA/HASA em emulsificador de laboratório fabricado pela Tokushu Kika Kogio CO., modelo T. K. Robomics.

A Tabela 1 traz os dados referentes ao cálculo da concentração de cada uma das misturas, através de modelos matemáticos obtidos a partir dos espectros de Absorbância das misturas utilizadas para a construção da curva de calibração, avaliando tanto a área quanto a amplitude das bandas das carbonilas.

A avaliação da concentração calculada para as emulsões preparadas com misturas de concentração conhecida de HASA, demonstrou que a troca de energia que ocorre durante a emulsificação provoca a hidrólise do ASA de forma mais intensa quanto menor o teor inicial do material hidrolisado. Há uma relação linear entre o acréscimo no teor do hidrolisado, que é inversamente proporcional ao teor inicial de HASA: quanto menor o teor de HASA inicial, maior o teor final do hidrolisado. A causa deste fenômeno deve apresentar um campo bastante interessante para futuras investigações, pois, possivelmente, envolva a formação de estruturas complexas no meio que, de alguma forma, protege o próprio ASA.

Ao se comparar os resultados obtidos para os diversos modelos apresentados na Tabela 1, fica evidente a concordância dos resultados e tendências para o teor final de HASA nas misturas. Entretanto, existem algumas limitações técnicas na obtenção dos modelos. Por exemplo, em baixas concentrações de HASA, a banda correspondente ao ácido (1710 cm<sup>-1</sup>) apresenta amplitude muito reduzida, o que dificulta a medição manual com a escala. O modelo obtido por esse método, possibilita então a determinação da ordem de grandeza da hidrólise, mas com baixo grau de exatidão no valor da concentração determinada.

A diferença entre o valor encontrado e a concentração inicialmente preparada para o teor de HASA nas misturas confeccionadas para avaliar a metodologia, pode ser atribuído ao elevado cisalhamento provocado pelo emulsificador de laboratório, quando comparado aos emulsificadores industriais. Estes normalmente são construídos com turbinas conservativas que tendem a preservar mais o ASA, minimizando a ocorrência de hidrólise. No emulsificador de laboratório utilizado, entretanto, o nível de agressão ao ASA é muito maior, devido ao cisa-

lhamento aplicado no processo de emulsificação.

### Aplicação Industrial

A estratificação e análise de depósitos químicos no processo, principalmente no interior da Caixa de Entrada e approach flow da máquina de papel, demonstrou que quase a totalidade dos depósitos analisados era formada fundamentalmente por sais de HASA, acrescidos de uma mistura de PCC, fibras e amido. Tornou-se necessário, então, avaliar previamente todos os parâmetros que têm influência na hidrólise do ASA, antes de tomar medidas corretivas no processo para minimização dos efeitos advindos da presença de uma grande quantidade de depósitos – furos, quebras, comprometimento do produto.

A análise de todas as variáveis de processo apontou para a preexistência de HASA proveniente, com grande margem de certeza, do preparo da própria emulsão. Entretanto, determinar o teor de ASA hidrolisado em emulsões se mostrava tarefa difícil de realizar, pois as metodologias existentes, baseadas na titulação potenciométrica das emulsões, além de difíceis de fazer, eram demoradas e muito propensas a erro.

Seguindo então uma linha de raciocínio baseada em análises cromatográficas, foi desenvolvida a metodologia apresentada neste trabalho, onde o processo de análise passa pela “quebra” da emulsão de ASA em amido



Figura 10 – Cesto do Depurador Vertical Tam. 10-Voith, após boilout alcalino, totalmente impregnado de sais de Cálcio de HASA, PCC, fibras, etc.

catiônico e posterior extração dos materiais lipossolúveis com solvente apolar. A facilidade de determinação do teor de material hidrolisado, aliada à rapidez nas determinações, permitiu que fossem identificados os melhores parâmetros de processo para a emulsificação, onde a hidrólise durante esse processo foi praticamente eliminada.

A existência de elevados níveis de HASA na emulsão somada aos altos teores de Cálcio presentes nas suspensões fibrosas do processo alcalino, provocam uma verdadeira “infestação” do sistema com os sais de Cálcio do HASA. Devido à alta pegajosidade e elevada resistência aos processos normais de limpeza (boil outs alcalinos), a deposição dos sais de Cálcio do HASA conferem ao sistema um caráter cumulativo que exige ação diferenciada para efetivar a limpeza. Só se consegue limpar efetivamente um sistema contaminado com os sais de HASA através de uma sequência de ações, como boil out ácido, seguido de boil out alcalino e posterior lavagem com jatos d’água quando possível. Em alguns casos mais graves de deposição do material, é necessária ainda limpeza mecânica ou a utilização de solventes. A ação do boil out ácido tende a deslocar os cátions fixados pelo HASA na forma de sais, resultando no HASA puro, de menor pegajosidade e, conseqüentemente, maior facilidade de remoção pela ação do álcali presente no boil out posterior.

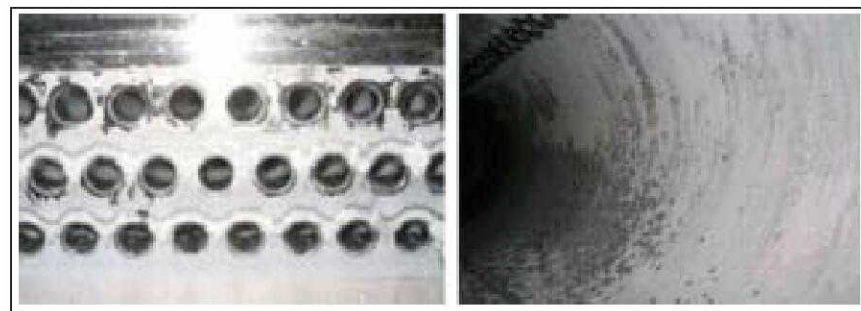


Figura 11 – Interior da Caixa de Entrada e do Tubo Cônico, após a passagem do boil out alcalino. A superfície aparece completamente recoberta com sais de Cálcio de HASA, firmemente fixados à superfície por apresentar alto tack

A figura 10 mostra o cesto de um Depurador vertical (Depurador tamanho 10 – Voith), após passagem de boil out alcalino, completamente tomado por sais de Cálcio de HASA e outros resíduos agregados devido ao elevado tack dos depósitos.

De forma equivalente, a Figura 11 mostra o interior da Caixa de Entrada da mesma máquina, onde a superfície interna das paredes se mostra totalmente recoberta com os sais de Cálcio de HASA, mesmo após a passagem de boil out alcalino. A limpeza só se efetivou com a aplicação de espuma ácida sobre toda a superfície interna da Caixa de Entrada, seguida de lavagem com água em alta pressão. A ação da espuma ácida tende a amolecer o depósito que é então retirado com a água em alta pressão.

A análise de espectros de IV confeccionados durante o período de estudo dos depósitos mostrou que, durante o período mais crítico da deposição dos sais de HASA, o teor de hidrolisado nas emulsões variou de (5 a 8)%, aproximadamente. Em todo o período em que esses valores foram determinados, não se detectou melhora perceptível no andamento da máquina, nem redução na quantidade de depósitos. Após a alteração do processo de emulsificação, onde o teor de HASA detectado nas emulsões foi reduzido para a faixa de (0,1 – 0,8)%, houve drástica redução dos depósitos químicos, furos e quebras de folha no processo.

## CONCLUSÕES

A metodologia proposta para extração e determinação do teor de HASA em emulsões confeccionadas a partir de ASA puro/comercial e amido catiônico, mostrou-se bastante consistente. Embora seja possível obter modelos matemáticos para as curvas de calibração em que são utilizadas as Transmitâncias, é mais adequado trabalhar com as Absorbâncias, porque normalmente apresentam relação linear com a concentração, conforme previsto pela Lei de Beer. Também porque são menos sujeitas a distorções devido à quantidade de amostra depositada sobre as celas de haletos alcalinos, utilizadas como suporte para as amostras submetidas à análise por espectroscopia de Infravermelho.

A ligeira distorção, com relação à Lei de Beer apresentada pelos modelos matemáticos apresentados neste trabalho, foi então atribuída a duas causas principais. Primeiramente, como não houve a preocupação em aplicar sempre uma mesma quantidade de material sobre as celas para a obtenção dos espectros, mesmo porque esta foi uma das condições de simplificação da metodologia, o valor de **b** (Lei de Beer) pode ter variado e causado a distorção. Por outro lado, o comportamento das misturas submetidas à emulsificação, mostrou que misturas de ASA/HASA podem apresentar particularidades intrínsecas à coexistência entre as duas espécies, o que também poderia provocar a distorção observada com relação à Lei de Beer.

São então esperados alguns ganhos com a aplicação da metodologia proposta:

- Maior Precisão/Exatidão no resultado obtido;
- Ganho de tempo de preparo e determinação da concentração de HASA, quando comparado aos métodos titulométricos. É uma metodologia rápida;

- Maior flexibilidade para analisar as amostras;
- Ganho no custo da análise, pois são gastos pequenos volumes de solventes relativamente baratos;
- Ganho de segurança, por se trabalhar com solventes pouco agressivos, quando comparados a Morfolina ou solução de Hidróxido de Sódio;
- Facilidade de aplicação do método;
- A determinação é direta e específica para ASA/HASA, dispensando a utilização de padrões auxiliares;
- A curva de calibração é determinada apenas uma vez.

A linearidade entre o aumento da quantidade de HASA encontrado a partir da emulsificação de misturas com quantidade previamente especificadas de HASA, mostrou ser um problema complexo que deve ser mais bem estudado, pois pode estar relacionado com a formação de estruturas específicas complexas entre o ASA e o HASA, ou outra característica própria da coexistência entre as duas espécies, para as quais nada foi encontrado na literatura.

## BIBLIOGRAFIA

1. ANDOUNIAN, W. J.; "ASA sizing agents in Alkaline fine papers"; PIMA, 1993.
2. SCALFAROTTO, R. E.; "Remedies for press picking boost efficiency of ASA synthetic sizing."; *Pulp & Paper*, April 1985, 126 – 129.
3. PLIEV, T. N. ; Karpov, O. N.; Glavati, O. L.; Popovich, T. D.; "Infrared spectroscopic analysis of high-molecular alkenylsuccinic anhydrides for succinic anhydride groupings", *Journal of Applied Spectroscopy*; Volume 18, 1, 71 – 75, 1973.
4. WASSER, R. B.; Brinen, J. S.; "Effect of hydrolyzed ASA on Sizing in Calcium Carbonate filled paper"; *Tappi Journal*, vol 81, nº 7, 139 – 144, 1998.
5. WASSER, R. B.; "The reactivity of Alkenyl Succinic anhydride."; *Tappi Alkaline Papermaking – Seminar Notes*, 17 – 20, 1985.
6. FARLEY, C. E.; "Optimizing and Troubleshooting an ASA sizing system"; *Tappi Alkaline Papermaking – Seminar Notes*, 73 – 78, 1985.
7. SAVOLAINEN, R. M.; "The effects of Temperature, pH and Alkalinity on ASA sizing in alkaline papermaking."; *Tappi Proceedings – Paper Makers Conference*, 289 – 295, 1996.
8. SILVERSTEIN, R.M.; Bassler, C.G; Morrill, T.C.; "Spectrometric Identification of Organic Compounds", Wiley International Edition, Third Edition, 1974.
9. PAVIA, D.L.; Lampman, G.M.; Kriz, G.S.; "Introduction to Spectroscopy", Saunders Golden Sunburst Series, Second Edition, 1996.
10. CREWS, P.; Rodrigues, J.; Jaspars, M.; "Organic Structure Analysis", Oxford University Press, 1998.
11. "Liquid – Liquid Equilibrium", in <http://www.chromatography.co.uk/Techniques/Other/miscibility.htm>
12. "Distribution coefficient  $K_d$  for organic pollutants"; in [http://www.water.hut.fi/wr/kurssit/Yhd-12.126/oppimateriaali/kd\\_e.htm](http://www.water.hut.fi/wr/kurssit/Yhd-12.126/oppimateriaali/kd_e.htm)
13. BRAUN, L.; "Analysis of the Distribution coefficient of Simazine in Organic Soils vs. Non-organic Soils", in <http://faculty.mckendrie.edu/scholars/2001/braun.htm>
14. KHAN, T.A.; Peh, K.K.; Ch'ng, H.S.; "Reporting degree of deacetylation values of chitosan: the influence of analytical methods", *J. Pharmaceut Sci (www.ualberta.ca/~csps)* 5(3):205-212, 2002.
15. CAMARA, L.C.; Brandão, P.R.G.; "Avaliação da adsorção de piche (*pitch*) no processo de fabricação do papel por talco brasileiro", *O Papel*, abril 2004, 67 – 78. 