

Determinação rápida de grupos aniônicos em diferentes fibras de celulose mediante sorção de azul de metileno

Fast Determination of Anionic Groups in Different Pulp Fibers by Methylene Blue Sorption

Autores/Authors: Pedro Fardim
Bjarne Holmbom

Palavras-chave: Celulose, pastas, fabricação de papel, carga de fibras, grupos aniônicos, sorção, azul de metileno, controle de processos.

RESUMO

A sorção de azul de metileno (MB) pode ser utilizada para a determinação de grupos aniônicos (AGs) em pastas químicas, quimomecânicas e mecânicas. Uma sorção rápida, realizada em 5 minutos mediante agitação vigorosa, produziu resultados semelhantes aos obtidos durante um tempo de sorção de 20 horas sem agitação. Não foram observados quaisquer efeitos de contra-íons de AGs. A isoterma de sorção de MB apresentou diferentes platôs, de acordo com a quantidade de MB livre em solução, tendo sido identificadas regiões relacionadas com quimissorção e fisissorção. Para fins analíticos, a sorção de MB tem de ser realizada visando o nível de saturação no processo de quimissorção. A isoterma na região da quimissorção era do tipo Langmuir, de acordo com a adequação de dados experimentais, também tendo sido observada por análises de espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS). A aplicação da sorção de MB para controle de processos “at-line”

Keywords: *Pulp, papermaking, fiber charge, anionic groups, sorption, methylene blue, process control*

ABSTRACT

Methylene blue (MB) sorption can be used for determination of anionic groups (AGs) in chemical, chemimechanical and mechanical pulps. Fast sorption performed in 5 minutes under vigorous agitation gave similar results as obtained using 20 hours sorption time without agitation. No effects of AGs counterions were observed. The MB sorption isotherm showed different plateaus according to the amount of free MB in solution and regions related to chemisorption and physisorption were identified. For analytical purposes, MB sorption must be performed aiming at the saturation level in the chemisorption process. The isotherm in the chemisorption region was of Langmuir type according to experimental data fitting, and it was also observed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analyses. Application of MB sorption for “at-line” and “on-line” process control in pulp and paper mills is proposed as a fast and reliable method.

Referências dos autores/Authors' references:

Universidade Åbo Akademi, Grupo de Química de Processos, FIN-20500 Turku/Åbo, Finlândia / Åbo Akademi University, Process Chemistry Group, FIN-20500 Turku/Åbo, Finland.

Endereço dos autores/ Authors' address:

Åbo Akademi University, Process Chemistry Group, Porthansgatan 3, FIN-20500, Turku/Åbo, Finlândia, phone: 358 2 215 42 33, Fax: 358 2 215 48 68. E-mail: Pedro Fardim (pfardim@abo.fi), Bjarne Holmbom (bholmbom@abo.fi).

e “on-line” em fábricas de papel e celulose é proposta como um método rápido e confiável.

Aplicação: Grupos aniônicos em pastas podem ser determinados para controle de processos em fábricas de papel e celulose mediante a utilização de condições “at-line” ou “on-line”.

INTRODUÇÃO

A polpação, a fabricação de papel e a transformação envolvem uma enorme quantidade de interações químicas de superfície e de volume específico, que exercem uma função importante para a consolidação e o desempenho dos produtos [1]. Os grupos aniônicos, isto é, ácidos (AGs) em fibras fazem uma contribuição especial para essas interações devido a sua capacidade de troca de íons em condições de fabricação de papel. Eles podem interagir com polímeros auxiliares de retenção, contribuindo para a formação e estabilidade de flocos, e com metais, para promover o inchamento das paredes das fibras, afetando a aderência e a acessibilidade de partículas coloidais [2,3], o resultado em termos de moagem e propriedades de resistência [4-6].

A quantidade total de AGs em fibras de celulose depende da madeira usada como matéria-prima, bem como de reações químicas e da dissolução de componentes fibrosos nos processos utilizados para polpação e branqueamento. É possível distinguir entre dois tipos de AGs em fibras, os que se originam da madeira e os que são formados em processos de polpação ou branqueamento. AGs que se originam da madeira são geralmente associados aos componentes hemicelulósicos ou pécnicos, podendo estar em forma de hidrogênio, sal ou éster, como lactonas ou ésteres metílicos, por exemplo.

Durante a polpação, podem formar-se diversos AGs. Foi reportada a conversão de ácido 4-O-metilglucurônico em ácido hexenurônico, bem como a remoção de grupos de ácido urônico na polpação química e em seqüências de branqueamento ECF e TCF [7]. Grupos carboxila podem ser formados na lignina residual em cozimento kraft, enquanto grupos de ácido sulfônico são adicionados à lignina em CTMP e outros processos à base de sulfito. O tratamento alcalino de pastas mecânicas pode proporcionar clivagem de ésteres metílicos e exposição de grupos de ácidos galacturônicos na pectina, aumentando dramaticamente a quantidade de AGs [8]. Seqüências de branqueamento oxidante também podem gerar grupos carboxila na lignina em pastas CTMP e TMP [9] e na celulose ou hemiceluloses em pastas kraft.

Em condições de fabricação de papel, componentes oriundos da madeira, tais como extrativos e hemiceluloses, podem ser liberados para dentro de águas de processo, para produzir substâncias dissolvidas e coloidais nos meios líquidos [10]. Durante a formação da folha de papel e a remoção de água, esses componentes podem depositar-se sobre a superfície das fibras, aumentando adicionalmente a quantidade de AGs [11].

Application: Anionic groups in pulps can be determined for process control in pulp and paper mills using “at-line” or “on-line” conditions.

INTRODUCTION

Pulping, paper manufacturing and converting involve a multitude of bulk and surface chemical interactions which play an important role for product consolidation and performance [1]. The anionic, i.e., acidic groups (AGs) in fibers make a special contribution to these interactions due to their ion exchange capacity at papermaking conditions. They can interact with retention aid polymers, contributing to floc formation and stability and with metals to promote fiber wall swelling, affecting the adhesion and accessibility of colloidal particles [2, 3], beating response, and strength properties [4-6].

The total amount of AGs in pulp fibers is dependent of the wood used as raw material, and also of chemical reactions and dissolution of fiber components in the processes used for pulping and bleaching. It is possible to distinguish between two types of AGs in fibers, those that originate from the wood, and those that are formed in pulping or bleaching processes. AGs that originate from wood are generally associated with the hemicelluloses or pectic components, and they can be in hydrogen, salt or ester form, as lactones or methyl esters, for example.

During pulping different AGs can be formed. Conversion of 4-O-methylglucuronic acid to hexenuronic acid as well as removal of uronic acid groups in chemical pulping and ECF and TCF bleaching sequences, have been reported [7]. Carboxyl groups can be formed in the residual lignin in kraft cooking, while sulfonic acid groups are added to lignin in CTMP and other sulfite-based processes. Alkaline treatment of mechanical pulps can give methyl ester cleavage and exposure of galacturonic acid groups in pectin, increasing the AGs amount dramatically [8]. Oxidative bleaching sequences can also generate carboxyl groups in lignin in CTMP and TMP pulps [9] and in cellulose or hemicelluloses in kraft pulps.

In papermaking conditions, wood-originating components such as extractives and hemicelluloses can be released into the process waters to yield dissolved and colloidal substances in the liquid media [10]. During paper sheet formation and removal of water, these components can deposit on the fiber surface further increasing the amount of AGs [11].

Determination of AGs can be performed by using different laboratory methods. Conductometric and potentiometric titrations with NaOH are com-

A determinação de AGs pode ser realizada mediante a utilização de diferentes métodos laboratoriais. Titulações condutométricas e potenciométricas com NaOH são comumente aplicadas [12-14]. Contudo, elas requerem um tratamento prévio apropriado das amostras para converter AGs à sua forma protônica. Ambos os métodos implicam alguns minutos de equilíbrio entre acréscimos de alíquotas de bases, sendo, portanto, muito demorados. Outro método para a determinação de AGs é a adsorção de polieletrólitos [15], mas, além de ser laborioso e demorado, verificou-se que proporciona valores mais altos do que titulações condutométricas [16]. Por outro lado, têm sido feitas referências à sorção de azul de metileno (MB), que se baseia na substituição de contra-íons de AGs pelo corante catiônico, no sentido de ser um método descomplicado e repetível [16-18]. Apesar disso, o tempo de sorção de MB de 20 h, habitualmente aplicado, exclui a sua utilização em controle de processos em fábricas de papel e celulose.

A polpação, o branqueamento e a fabricação de papel são processos dinâmicos, que têm sido tradicionalmente monitorados mediante a utilização de análise "off-line". Tal limitação se deve à natureza complexa de amostras de papel e celulose, que requerem tratamentos prévios específicos, condicionamento ou separação antes da análise. No trabalho aqui apresentado foi desenvolvido um método rápido de determinação de AGs, que pode ser usado para análise "at-line" ou "on-line" em fábricas de papel e celulose.

SEÇÃO EXPERIMENTAL

Pastas — Uma ampla seleção de pastas, compreendendo pastas kraft, mecânicas e quimomecânicas, branqueadas e não-branqueadas, foi obtida de fábricas de celulose finlandesas e brasileiras. Todas as pastas foram lavadas com água destilada a 60°C e extraídas com acetona-água (90:10 v/v) para remover substâncias dissolvidas e coloidais e extrativos. Íons metálicos foram removidos mediante tratamento com 0,01 M EDTA e 0,01 M HCl e uma lavagem subsequente com água desionizada, até que a condutividade do filtrado fosse inferior a 2 μScm^{-1} .

Conversão de AGs em formas de sódio e cálcio — Uma pasta termomecânica branqueada com peróxido (PBTMP) foi convertida em formas sódicas e cálcicas de AGs mediante o tratamento com soluções de 1 mM de NaOH e 1 mM de CaCl_2 , respectivamente. A amostra de pasta foi tratada três vezes com cada solução, com uma consistência de 1%, por meio de agitação por 30 minutos, seguida de filtração. Em seguida, as pastas foram lavadas com água desionizada, até que a condutividade do filtrado fosse inferior a 2 μScm^{-1} .

Sorção de MB — Cerca de 100 mg de pasta abs. seca foram transferidos para um frasco de mistura de 50 mL,

monly applied [12-14]. However, they require proper sample pretreatment to convert AGs to their protonated form. Both methods entail a few minutes equilibration between additions of base aliquots and are thus very time-consuming. Another method for AGs determination is polyelectrolyte adsorption [15], but besides being laborious and time-consuming it has been found to give higher values than conductometric titrations [16]. On the other side, methylene blue (MB) sorption which is based on the replacement of AGs counter ions by the cationic dye has been reported to be a straightforward and repeatable method [16-18]. In spite of that, the usually applied MB sorption time of 20 h excludes its use in process control in pulp and paper mills.

Pulping, bleaching, and papermaking are dynamic processes which have traditionally been monitored using "off-line" analysis. This limitation is due to the complex nature of pulp and paper samples requiring specific pretreatments, conditioning or separation before analysis. In the work presented here, a fast method for determination of AGs which can be used for "at-line" or "on-line" analysis in pulp and paper mills was developed.

EXPERIMENTAL SECTION

Pulps — A broad selection of pulps comprising bleached and unbleached kraft, mechanical, and chemimechanical pulps was obtained from Finnish and Brazilian pulp mills. All pulps were washed with distilled water at 60°C and extracted with acetone-water (90:10 v/v) to remove dissolved and colloidal substances, and extractives. Metal ions were removed by treating with 0.01 M EDTA and 0.01 M HCl and subsequent washing with deionized water until the conductivity of the filtrate was lower than 2 μScm^{-1} .

Conversion of AGs to sodium and calcium forms — A peroxide-bleached thermomechanical pulp (PBTMP) was converted to sodium and calcium forms of AGs by treating with 1 mM NaOH and 1 mM CaCl_2 solutions, respectively. The pulp sample was treated three times with each solution at 1% consistency by stirring for 30 minutes followed by filtration. Then the pulps were washed with deionized water until the conductivity of the filtrate was lower than 2 μScm^{-1} .

MB sorption — About 100 mg of o.d. pulp was transferred to a 50 mL mixing flask, weighed and mixed with a proper volume of a solution of 0.4 mM MB, prepared in 0.60 mM barbital buffer (pH 7.8). The volume of the MB solution was adjusted accord-

pesados e misturados com um volume apropriado de uma solução de 0,4 mM de MB, previamente preparada num tampão de barbital de 0,60 mM (pH 7,8). O volume da solução de MB foi ajustado de acordo com a quantidade total de AGs, de tal maneira que 50% permaneceram livres em solução. Esse volume foi variado para uma PBTMP, a fim de obter uma isoterma de sorção. O tempo de reação para essa amostra variou entre 5 min e 20 h. Outras amostras foram estudadas mediante a utilização de um tempo de reação de apenas 5 min, mas o volume de solução de MB foi ajustado de tal maneira que a concentração de MB livre, após a sorção, fosse de aproximadamente 100 μmolL^{-1} . Todas as amostras de pasta foram vigorosamente agitadas (500 rpm) durante o tempo de reação e, em seguida, filtradas, utilizando um filtro de vidro sinterizado. Foi realizada uma determinação teórica, sem pasta. O filtrado recuperado foi medido por espectroscopia visível por UV, com comprimento de onda de 664 nm. Simultaneamente, foi elaborada uma curva de calibração mediante a utilização da solução de 0,4 mM de MB, diluída a uma razão de 25 a 250 usando solução de barbital de 0,6 mM. Cada amostra e filtrado teórico foram diluídos 25 vezes da mesma maneira, antes da medição da absorbância. O cálculo do teor de AGs incorporou os pesos abs. secos das amostras de pasta e o valor teórico [17,18].

Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) — Os espectros fotoeletrônicos de raios X foram registrados em modo de baixa resolução, usando-se um instrumento Physical Electronics Quantum 2000 ESCA, equipado com uma fonte monocromática de raios X Al K α , operado a uma potência de 25 W. A coleção de fotoelétrons estava a 45° em relação à superfície das amostras e o tamanho dos pontos tinha um diâmetro de 100 μm . Foram medidos pelo menos três pontos diferentes em cada amostra, a fim de determinar o erro analítico. A energia de passagem foi de 117,4 eV e a compensação da carga foi realizada mediante a utilização de uma combinação de um bombardeio com canhão iônico (ions de Ar⁺) e um canhão de fluxo de elétrons de baixa energia. As medições XPS foram realizadas somente nas amostras da isoterma de sorção.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Interação entre o MB e os AGs

A interação entre o MB e os AGs foi estudada para uma pasta PBTMP. Foi obtida uma isoterma de sorção variando-se a quantidade de corante em solução para pasta com os AGs em sua forma H⁺ (Figura 1). O tempo de reação foi de 20 h. Foram observados diferentes níveis de saturação nesta isoterma, em função da quantidade de corante livre. O primeiro nível de saturação ocorreu entre 60 e 150 μmolL^{-1} de concentração de corante livre, enquanto o segundo foi observado com 300-400 μmolL^{-1} . A quantidade de MB sorvida no primeiro nível de saturação foi a mesma que o valor do

ing to the total amount of AGs in a way that 50% remained free in solution. This volume was varied for a PBTMP in order to obtain a sorption isotherm. The reaction time for this sample varied between 5 min and 20 h. Other samples were studied using only 5 min reaction time, but the volume of MB solution was adjusted in a way that the concentration of free MB after sorption was approximately 100 μmolL^{-1} . All pulp samples were vigorously stirred (500 rpm) during the reaction time and then filtered using a sintered glass filter. A blank determination without pulp was performed. The recovered filtrate was measured by UV-visible spectroscopy, at a wavelength of 664 nm. A calibration curve was simultaneously made by using the 0.4 mM MB solution diluted at a ratio of 25 to 250, using 0.6 mM barbital solution. Each sample and blank filtrate was diluted 25 times in the same way before absorbance measurement. The calculation of AGs content incorporated the o.d. weights of the pulp samples and blank value [17, 18].

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) — X-ray photoelectron spectra were recorded in low resolution mode using a Physical Electronics Quantum 2000 ESCA instrument, equipped with a monochromatic Al K α X-ray source, operated at 25 W power. The photoelectron collection was at 45° in relation to the sample surface and the spot size had a diameter of 100 μm . At least three different spots were measured on each sample in order to determine the analytical error. The pass energy was 117.4 eV and charge compensation was performed using a combination of an ion gun bombarding (Ar⁺ ions) and a low energy electron flood gun. XPS measurements were performed only on the samples of the sorption isotherm.

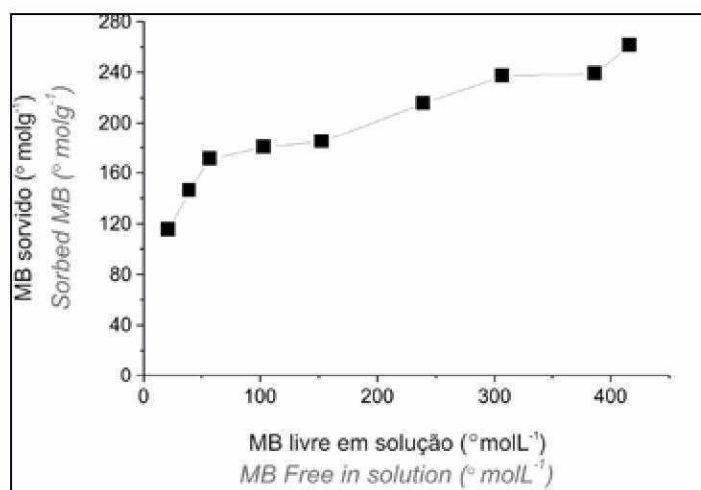
RESULTS AND DISCUSSION

Interaction between MB and AGs

The interaction between MB and AGs was studied for a PBTMP. A sorption isotherm was obtained by varying the amount of dye in solution for pulp with the AGs in their H⁺-form (Figure 1). The reaction time was 20 h. Different saturation levels were observed in this isotherm as a function of the amount of free dye. The first saturation level occurred between 60 and 150 μmolL^{-1} of free dye concentration while the second one was observed at 300-400 μmolL^{-1} . The amount of MB sorbed at the first saturation level was the same as the acid value obtained by conductometric titration to this sample [16]. It seems reasonable to assume that at the first saturation level there is a neutralization of AGs by MB cations, following

ácido obtido por titulação condutométrica para essa amostra [16]. Parece razoável supor que no primeiro nível de saturação há uma neutralização de AGs por meio de cátions de MB, em seguida a uma reação de troca de íons. O segundo nível de saturação pode ser atribuído a uma sorção sobre os grupos hidroxila presentes na celulose e em hemiceluloses. Mecanismos de sorção semelhantes foram propostos anteriormente para linter de algodão [17]. Uma outra possibilidade para este aumento de sorção pode ser a formação de multicamadas de MB, uma vez que o formato da isoterma é semelhante ao observado para uma isoterma de Brunauer, Emmett e Teller (BET).

Os resultados mostraram que a interação entre as fibras da pasta e o corante não é regida exclusivamente por forças eletrostáticas devido à reação de troca de íons, mas que fatores adicionais, tais como afinidade, ligação por pontes de hidrogênio e forças hidrofóbicas e de van der Waals têm de ser levadas em conta. Uma outra indicação importante, obtida da isoterma, foi que essas interações dependem da concentração de MB. Uma reação de troca de íons que torna a sorção adequada para fins analíticos terá sido conseguida se, em equilíbrio, tiver sido obtida uma concentração aproximada de corante livre de $100 \mu\text{molL}^{-1}$. No caso de uma concentração de corante livre superior a esta, esperavam-se ligações por pontes de hidrogênio que envolvessem grupos hidroxila de carboidratos. Outras forças de atração, mais fracas do que ligações por pontes de hidrogênio, tais como as de van der Waals e hidrofóbicas, também poderiam ocorrer. As interações de van der Waals envolvem atrações do sistema deslocalizado de elétrons π das ligações duplas na molécula de MB com os núcleos positivamente carregados dos átomos nas macromoléculas de pasta. As forças hidrofóbicas, que são muito mais fracas do que a interação de van der Waals, se originam da atração entre as partes hidrofóbicas da molécula de corante e as regiões hidrofóbicas sobre a fibra [19]. Não se espera que as últimas ocorram para MB, devido à ausência de cadeias alquílicas na molécula, que podem contribuir para um caráter hidrofóbico. As forças de van der Waals também contribuem para uma sorção multicamadas, uma vez que



1. A isoterma de sorção de MB para uma amostra de PBTMP, utilizando-se um tempo de reação de 20 h. Observam-se dois níveis de saturação diferentes, com concentrações de MB livre em solução entre $60\text{-}150 \mu\text{molL}^{-1}$ e $300\text{-}400 \mu\text{molL}^{-1}$.

1. The MB sorption isotherm for a PBTMP sample using 20 h reaction time. Two different saturation levels are observed at concentrations of free MB in solution between $60\text{-}150 \mu\text{molL}^{-1}$ and $300\text{-}400 \mu\text{molL}^{-1}$.

an ion-exchange reaction. The second saturation level may be asserted to sorption onto hydroxyl groups present in cellulose and hemiceluloses. Similar sorption mechanisms were previously proposed for cotton linter [17]. Another possibility for this increase in sorption may be the formation of MB multilayers since the isotherm shape is similar to that observed for a Brunauer, Emmett and Teller (BET) isotherm.

Results showed that the interaction between pulp fibers

and the dye are not exclusively governed by electrostatic forces due to ion-exchange reaction, but additional factors such as affinity, hydrogen bonding, and van der Waals and hydrophobic forces must be taken into account. Another important indication from the isotherm was that these interactions are dependent upon the MB concentration. An ion-exchange reaction which makes the sorption suitable for analytical purposes was achieved if, at equilibrium, an approximate free dye concentration of $100 \mu\text{molL}^{-1}$ was obtained. In case of a free dye concentration higher than that, hydrogen bonding involving carbohydrate hydroxyl groups was expected. Other attraction forces weaker than hydrogen bonding, such as van der Waals and hydrophobic ones could also occur. The van der Waals interactions involve attractions of the delocalized π electron system of the double bonds in the MB molecule with the positively charged nucleus of the atoms in the pulp macromolecules. The hydrophobic forces, which are much weaker than van der Waals interaction, originate from attraction between the hydrophobic parts of the dye molecule and hydrophobic regions on the fiber [19]. The latter is not expected for MB due to the absence of alkyl chains in the molecule, which can contribute to a hydrophobic character. The van der Waals forces also contribute to multilayer sorption once that attraction occurs between a sorbed and a non-sorbed MB molecule.

aquela atração ocorre entre uma molécula de MB sorvida e uma não-sorvida.

É importante assinalar que isotermas de sorção são empíricas e um tratamento teórico adequado, mesmo para um processo de gás sobre sólido, ainda apresenta muitas limitações. No caso de sorção a partir de solução, como a estudada aqui, efeitos de moléculas de solventes e a heterogeneidade das fibras são alguns fatores complexos que tornam um tratamento teórico mais difícil. No entanto, no caso de se recorrer a um método qualitativo, seria possível dividir a isoterma de sorção de MB em duas regiões distintas, com interações características, dependendo da concentração de corante livre em solução em equilíbrio. A região entre zero e $100 \mu\text{molL}^{-1}$ parecia se dever a um processo de quimissorção que foi induzido pela reação de troca de íons e a formação de ligações iônicas entre AGs e cátions de MB. A região acima de $100 \mu\text{molL}^{-1}$ parecia se dever a um processo de fisissorção que é induzido por ligações por pontes de hidrogênio, forças de atração de van der Waals e forças hidrofóbicas.

Os dados experimentais na região referente à quimissorção foram tratados de acordo com isotermas de Langmuir e Freundlich, a fim de avaliar se locais aniônicos favoráveis são ocupados primeiramente por cátions de MB (Figura 2). A isoterma de Langmuir se baseia na independência e equivalência de locais de sorção, enquanto a isoterma de Freundlich pode levar em conta a heterogeneidade. Ambas são tratamentos empíricos, e a de Freundlich é usada com frequência para sorção em meios líquidos [20].

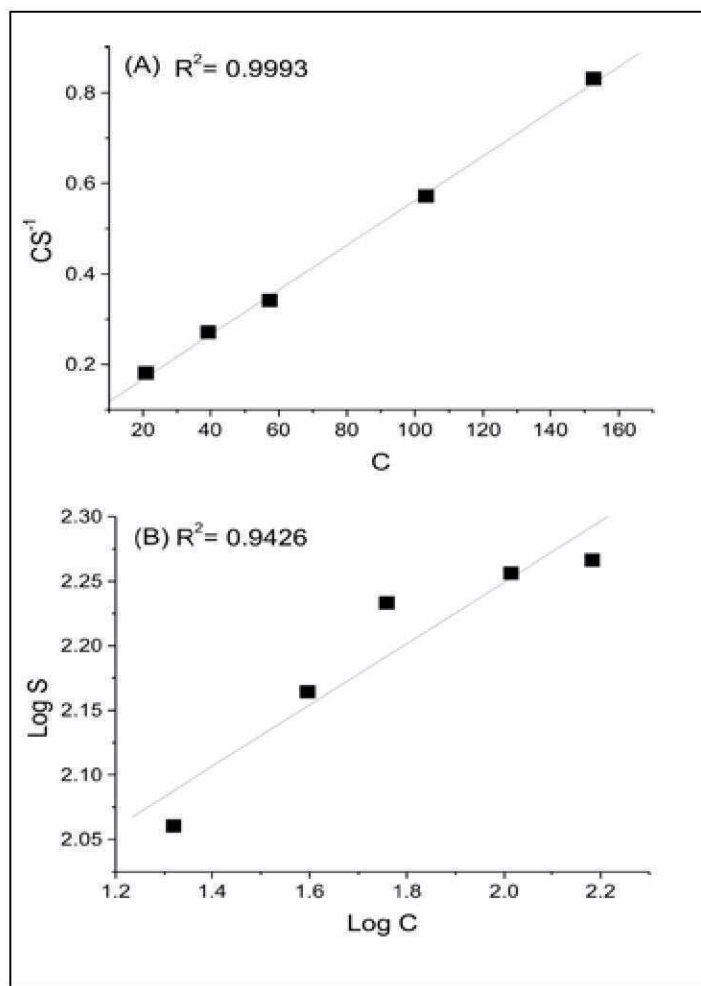
De acordo com os valores R^2 obtidos (Figura 2), a isoterma de Langmuir ajustava-se muito melhor aos dados experimentais na região de quimissorção do que a de Freundlich. Assim sendo, este resultado sugeriu que

It is important to point out that sorption isotherms are empirical and a proper theoretical treatment, even for a gas-on-solid process, still have many limitations. In the case of sorption from solution, as studied here, effects of solvent molecules and heterogeneity of the fibers are some complex factors which make a theoretical treatment more difficult. However, if a qualitative approach was taken, it was possible to divide the MB sorption isotherm in two distinct regions with characteristic interactions, depending on the concentration of free dye in solution at equilibrium. The region between zero and $100 \mu\text{molL}^{-1}$ seemed to be due to a chemisorption process which was driven by the ion-exchange reaction and formation of ionic bonds between AGs and MB cations. The region above the $100 \mu\text{molL}^{-1}$ seemed due to a physisorption process which is driven

by hydrogen bonding, van der Waals attraction and hydrophobic forces.

The experimental data in the region concerning the chemisorption were treated according to Langmuir and Freundlich isotherms in order to evaluate if favorable anionic sites are occupied first by MB cations (Figure 2). Langmuir isotherm is based on independence and equivalence of sorption sites while Freundlich isotherm can take heterogeneity into account. Both are empirical treatments and the Freundlich is often used for sorption in liquid media [20].

According to the R -squares obtained (Figure 2) the Langmuir isotherm fitted much better the experimental data in the chemisorption region than the Freundlich. Thus, this result suggested that the energy of sorption



2. Tratamento de dados experimentais de sorção de MB, contendo MB livre em solução (C) e MB sorvido (S) de acordo com as isotermas de Langmuir (A) e Freundlich (B). Os dados correspondem melhor a uma isoterma de Langmuir.

2. Treatment of MB sorption experimental data containing MB free in solution (C) and MB sorbed (S) according to Langmuir (A) and Freundlich (B) isotherms. Data fit better to a Langmuir isotherm.

a energia de sorção é constante, o número de locais de ligação é finito, e que as superfícies acessíveis aos cátions de MB são planas a nível molecular. Estas considerações parecem ser surpreendentes à primeira vista, principalmente considerando-se uma pasta PBTMP que tem diferentes AGs situados tanto em carboidratos, como na lignina. A consideração de locais de ligação finitos pode ser compreensível, mas as outras, referentes à planicidade das superfícies em água e à energia de sorção

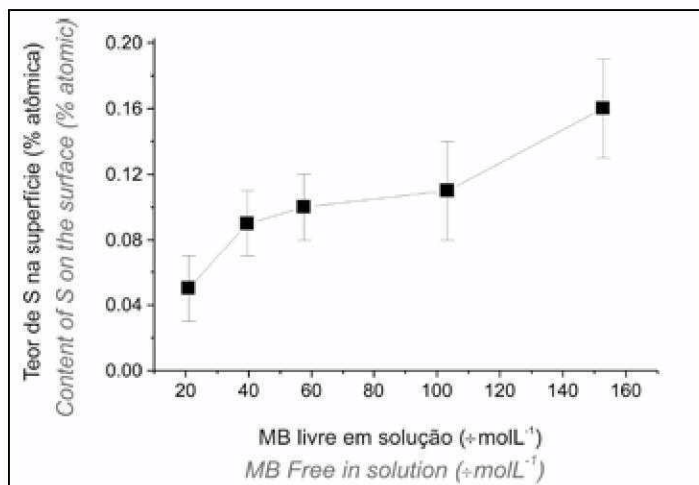
eram difíceis de explicar. Talvez uma grande afinidade entre o corante e os grupos aniônicos possa afetar estes parâmetros, mas pouco se conhece sobre esta propriedade.

Efeitos da sorção de MB sobre a composição da superfície externa foram investigados mediante a utilização de XPS. A concentração atômica de enxofre, que apresenta uma alta sensibilidade elementar nesta técnica, foi medida em amostras com diferentes quantidades de MB sorvido (Figura 3). Enxofre não foi observado na composição original das amostras de pasta, mas está presente na molécula de MB. Os resultados mostraram que a cobertura da superfície é obtida na mesma região de quimissorção que a observada na isoterma de MB (Figura 1). Esta foi uma outra indicação de um comportamento de Langmuir durante o processo de troca de íons.

Um outro parâmetro importante na interação entre MB e as fibras de pasta foi o pH. O pH da sorção foi mantido em valores de cerca de 7,8 por um sistema tampão, a fim de que os AGs da pasta se apresentassem predominantemente em sua forma ionizada, e também para neutralizar os íons de H^+ que podem reduzir a sorção por competição pelos mesmos locais aniônicos. Após a sorção de corante, o meio tampão apresentava um pH de 7,3, devido à liberação de íons de H^+ da pasta e à neutralização subsequente. A competição de íons de Na^+ presentes no sistema tampão não foi observada neste caso. Os efeitos de contra-íons de grupos aniônicos são apresentados na próxima seção.

Efeitos do tempo e de contra-íons de AGs sobre a sorção de MB

O tempo de reação não afetou a sorção de MB sobre uma amostra de PBTMP com AGs em sua forma de H (Figura 4). A pasta foi vigorosamente misturada com a solução de MB e os resultados obtidos após 5 minutos de sorção eram semelhantes



3. Concentração atômica de enxofre medida por XPS em função da concentração de MB livre em solução para a amostra de PBTMP.

3. Atomic concentration of sulfur measured by XPS as a function of the concentration of free MB in solution for the PBTMP sample.

is constant, the number of binding sites is finite, and that the surfaces accessible to the MB cations are flat at molecular level. These considerations seem to be surprising on a first view, especially considering a PBTMP which have different AGs situated both at carbohydrates and lignin. The consideration of finite binding sites can be understandable, but the other relating the surface flatness in water and the sorption

energy were difficult to explain. Perhaps, a strong affinity between the dye and the anionic groups can affect these parameters, but little is known about this property.

Effects of MB sorption on the external surface composition were investigated using XPS. Atomic concentration of sulfur which has a high elemental sensitivity in this technique was measured on samples with different amounts of MB sorbed (Figure 3). Sulfur was not observed in the original pulp sample composition, but is present in the MB molecule. Results showed that surface coverage is achieved at the same chemisorption region as observed in the MB isotherm (Figure 1). This was another indication of a Langmuir behavior during the ion-exchange process.

Another important parameter in the interaction between MB and the pulp fibers was the pH. The sorption pH was maintained at values of about 7.8 by a buffer system in order to have the pulp AGs predominantly in their ionized form and also to neutralize the H^+ ions which can reduce the sorption by competition for the same anionic sites. After dye sorption the buffered medium had a pH of 7.3 due to release of H^+ ions from the pulp and subsequent neutralization. Competition from Na^+ ions present in the buffer system was not observed here. Effects of anionic groups counter ions are presented in the next section.

Effects of time and AGs counter ion on MB sorption

The reaction time did not affect the sorption of MB onto a PBTMP sample with AGs on their H-form (Figure 4). The pulp was vigorously mixed with the MB solution and results obtained at 5 minutes sorption time were similar as those observed at 20 hours,

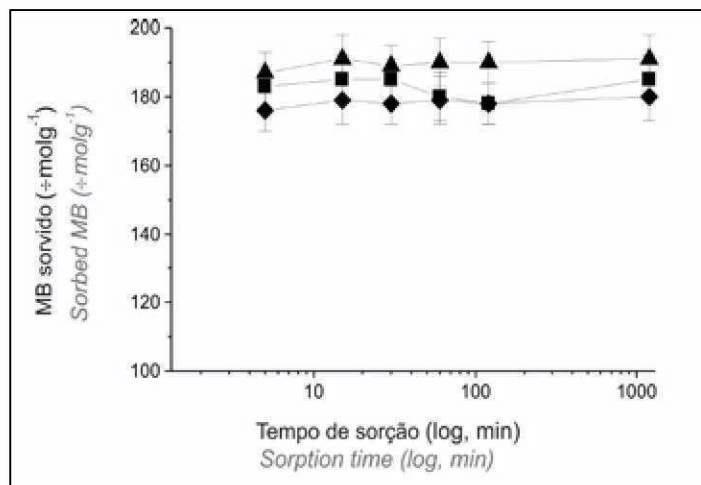
aos observados após 20 horas, considerando-se os desvios nas medições. Este resultado foi diferente do de um trabalho anterior, em que se utilizou linter de algodão. [17]. Isto pode ter ocorrido devido à maior porosidade das fibras de pasta de abeto vermelho em comparação com fibras de algodão. O recurso à mistura pôde contribuir para a taxa de difusão de cátions através das paredes das fibras. É preciso esclarecer também que tal troca rápida de íons não consegue ser

observada nem mesmo em caso de íons menores do que cátions de MB, sendo necessários longos tempos de equilíbrio, por exemplo, em titulações condutométricas ou troca de Mg. Esta consideração pode indicar que os íons de MB têm uma grande afinidade por fibras de celulose e este parâmetro tem um papel importante e não muito investigado.

Os efeitos de diferentes contra-íons de AGs, além dos de H^+ , também foram estudados. Os íons de H^+ foram substituídos por cálcio e sódio, e a sorção de MB foi realizada com diferentes tempos de reação (Figura 4). Não se observou qualquer efeito significativo do tempo. Foram observadas diferenças muito pequenas entre diferentes contra-íons, o que indica que os cátions de MB poderiam substituir tanto o sódio como o cálcio, sem competição considerável. Esses contra-íons foram selecionados por estarem habitualmente presentes em pastas, sendo introduzidos durante as operações de polpação e de branqueamento. O tempo de reação de 5 min foi usado para pastas nas formas de cálcio e sódio, de maneira que pareceu que se poderia prescindir de um tratamento prévio das amostras com ácido sem qualquer efeito substancial sobre a determinação de AGs.

Determinação rápida de AGs em diferentes amostras de pasta

Uma ampla seleção de pastas foi analisada mediante um método rápido de sorção de MB, com um tempo de reação de 5 min. Os resultados foram comparados com os dados da titulação condutométrica e da sorção de MB de 20 horas, obtidos no trabalho anterior em outros laboratórios, com a utilização das mesmas amostras [16]. Resultados semelhantes foram obtidos para todas as amostras estudadas, o que indica que o curto tempo de sorção é aplicável com uma boa repetibilidade (Tabela 1).



4. Efeitos do tempo e de H^+ (■), Na^+ (▲) e Ca^{2+} (◆) como contra-íons de AGs na sorção de MB de uma amostra de PBTMP.

4. Effects of time and H^+ (■), Na^+ (▲), and Ca^{2+} (◆) as AGs counter ions on the MB sorption of a PBTMP sample.

smaller than MB cations and long equilibrium times are needed, for example, in conductometric titrations or Mg exchange. This consideration may indicate that the MB ions have a strong affinity to pulp fibers and this parameter has an important and not much investigated role.

Effects of different AG counter ions other than H^+ were also studied. The H^+ ions were replaced by calcium and sodium and the MB sorption was performed for different reaction times (Figure 4). No significant effect of time was observed. Very low differences between different counter ions were observed, indicating that the MB cations could replace both sodium and calcium without considerable competition. These counter ions were chosen because they are usually present in pulps, being introduced during pulping and bleaching operations. The reaction time of 5 min was used for pulps in calcium and sodium forms, thus it seemed that a sample pre-treatment with acid could be left out without any substantial effect on the AGs determination.

Fast determination of AGs in different pulp samples

A broad selection of pulps was analyzed by a rapid MB sorption method with a reaction time of 5 min. Results were compared with the conductometric titration and 20 hours MB sorption data obtained in the previous work in other laboratories using the same samples [16]. Similar results were obtained for all studied samples indicating that the short sorption time is applicable with good repeatability (Table 1).

The repeatability in the fast method appeared slightly lower than in the conventional MB sorp-

considering the deviations in the measurements. This result was different from a previous work using cotton linter [17]. This might have been due to the higher porosity of the spruce pulp fibers in comparison with cotton fibers. The use of mixing could contribute to the diffusion rate of cations through the fiber wall. It must also be made clear that such a fast ion exchange cannot be observed even for ions