

ROGÉRIO PEIXOTO SILVA

**UTILIZAÇÃO DE VIBRAÇÕES ULTRA-SÔNICAS PARA O
REFINO DE CELULOSE KRAFT DE EUCALIPTO**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Ciência Florestal, para obtenção do título de *Magister Science*.

**VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2002**

ROGÉRIO PEIXOTO SILVA

**VIBRAÇÕES ULTRA-SÔNICAS: UMA ALTERNATIVA
TECNOLÓGICA AO REFINO DA CELULOSE KRAFT DE
EUCALIPTO**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Ciência Florestal, para obtenção do título de *Magister Science*.

APROVADA: 16/12/2002

Prof. Cláudio Mudado Silva

Prof. Benedito Rocha Vital

Prof. José Lívio Gomide
(Conselheiro)

Pesq. Ana Márcia M. L. Carvalho

Professor Rubens Chaves de Oliveira
(Orientador)

***A meu pai Guilherme
minha mãe Idenice
meu irmão Marcelo (in memoriam †1999)
meu irmão Fábio
aos meus amigos verdadeiros
meu avô Nelson Peixoto (in memoriam †1999)
minha esposa Eduarda***

AGRADECIMENTOS

Agradeço principalmente a meus pais pela compreensão, pelo apoio e incentivo durante todos os momentos. Ao meu irmão Marcelo[†] que, certamente, olha por mim.

Ao professor Rubens Chaves de Oliveira, por estes sete anos de amizade, confiança e oportunidades. Pela boa convivência, orientação e ensinamentos.

Aos professores José Lívio Gomide, Jorge Luiz Colodette e Cláudio Mudado, pelas valiosas sugestões e apoio.

Aos colegas de laboratório, pelas incontáveis colaborações e excelente convívio, sem os quais o ambiente de trabalho e sua funcionalidade não seriam os mesmos, especialmente no Laboratório de Celulose e Papel.

Aos meus amigos que, pela convivência diária, pelas confidências, pelos conselhos e companheirismo se transformaram em meus irmãos. Seus nomes não são aqui citados, pois, aqueles verdadeiros amigos entenderão minha mensagem.

À Universidade Federal de Viçosa e ao CNPQ pela oportunidade em realizar este curso.

BIOGRAFIA

Rogério Peixoto Silva, filho, com muito orgulho e prazer, de Guilherme de Freitas Silva e Idenice de Freitas Silva. Nasceu em 1975, na cidade de Uberaba – MG.

Viveu a maior parte de sua vida em Brasília, onde concluiu o segundo grau no Centro Educacional Sigma, em 1994. Neste mesmo ano, ingressou no curso de graduação em Engenharia Florestal da Universidade Federal de Viçosa, concluindo-o em 1999.

Em agosto de 1999, iniciou o Curso de Pós Graduação em Tecnologia de Celulose e Papel – Ciência Florestal – na Universidade Federal de Viçosa, concluindo os requisitos necessários para a obtenção do título de mestre, nesta especialidade, em dezembro de 2002.

INDICE

RESUMO	VII
ABSTRACT.....	IX
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	3
2.1. Ondas: Ultra-som	4
2.2. O que é ultra-som	6
2.3. Geração de vibrações ultra-sônicas	6
2.4. Cavitação	8
2.5. Fases da cavitação	10
2.6. Aplicações do ultra-som.....	12
2.6.1 Efeitos biológicos do ultra-som	15
2.6.2 Aplicações químicas e analíticas do ultra-som	16
2.6.3. O ultra-som na indústria papelreira	21
3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	26
3.1. Objetivos.....	26
3.2. Materiais e métodos.....	27
3.2.1. Preparo de massa.....	27
3.2.2. Ultra-sonificação da polpa	27
3.2.3. Formação e preparo das folhas laboratoriais.....	30
3.2.4. Propriedades físico-mecânicas do papel	30
3.2.5. Comparação com o Refino mecânico convencional	32
3.2.6. Análise morfológica e estrutural das fibras e do papel	32
3.2.7 Análise química da polpa	34
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	35

4.1 Estudos Preliminares	35
4.2. Etapa I: Ultra-sonificação preliminar - (tempo X potência)	36
4.3. Ultra-sonificação experimental – (consistência X pH)	40
4.3.1. Índice de tração	40
4.3.2. Módulo de elasticidade específico – MOE	43
4.3.3. Índice de rasgo	44
4.3.4. Maciez superficial	47
4.3.5. Coeficiente de dispersão de luz.....	48
4.4. Teor de carboidratos	50
4.5. Morfologia e estrutura das fibras	51
4.5.1. Análise dimensional das fibras	52
4.5.2. Análise da polpa	54
4.5.3. Análise microscópica	57
4.6. Efeitos do ultra-som – teoria proposta	62
4.7. Comparação entre as tecnologias de refino.....	64
4.7.1. Ultra-som vs PFI	64
4.7.2. Posicionamento Tecnológico de um ultrasonificador.....	65
5. CONCLUSÕES.....	69
8. BIBLIOGRAFIA.....	71
APÊNDICE	74

RESUMO

PEIXOTO, Rogério, M.S., Universidade Federal de Viçosa, dezembro de 2002. **Vibrações ultra-sônicas: Uma tecnologia alternativa ao refino da celulose branqueada Kraft de Eucalipto.** Orientador: Rubens Chaves de Oliveira. Conselheiros: José Lívio Gomide e Jorge Luiz Colodette.

Neste trabalho foram estudadas algumas condições tecnológicas, em nível laboratorial, que nos permitiram avaliar a aplicação de vibrações ultra-sônicas na polpa branqueada de eucalipto, como forma de refino, bem como seus efeitos no desenvolvimento das propriedades do papel. Inicialmente, realizaram-se testes preliminares, objetivando verificar o melhor tempo e potência das ondas ultra-sônicas a serem aplicadas na polpa. Logo em seguida, procurou-se otimizar as condições de consistência e pH da massa, de modo a proporcionar maior incremento na qualidade do papel. Após otimização dessas condições, implementou-se o estudo experimental a fim de avaliar as propriedades do papel, bem como as possíveis alterações morfológicas, físicas e químicas das fibras. Observou-se que a polpa sofreu efeito semelhante àquele decorrente do refino mecânico convencional, proporcionando um acréscimo à resistência do papel. As propriedades do papel foram desenvolvidas de maneira otimizada, quando ondas de ultra-som foram aplicadas por trinta minutos, na potência máxima do aparelho (190 W), a uma consistência de massa de 3% e pH 8,0. Um melhor resultado foi obtido

quando, nessas condições otimizadas, a polpa foi ultrassonificada após o refino mecânico, alcançando-se um mesmo índice de tração com um menor consumo de energia do refinador PFI. Comparando os efeitos desta tecnologia aqueles decorrentes do refino mecânico, conclui-se que o ultra-som desenvolve melhor as propriedades do papel, além de não causar efeitos tão deletérios às fibras, tais como cortes e geração de finos. Portanto, sob o ponto de vista tecnológico, sua aplicação como tecnologia de refino é viável. Porém, esta tecnologia ainda necessita da disponibilidade de equipamentos com maior potência para redução do tempo de ultra-sonificação das polpas.

ABSTRACT

PEIXOTO, Rogério, M.S. Universidade Federal de Viçosa, December 2002.
Ultrasonic vibrations: **An alternative technology to the refining of the bleached Kraft pulp in eucalyptus**. Adviser: Rubens Chaves de Oliveira.
Committee members: José Lívio Gomide and Jorge Luiz Colodette.

Some technological conditions were studied at laboratory level, so allowing to evaluate the application of the ultrasonic vibrations upon the bleached pulp in eucalyptus as a refining form, as well as their effects on the development of the paper properties. Initially some preliminary tests were accomplished in order to verify either the best time and the potency of the ultrasonic waves to be applied on the eucalyptus pulp. Following, it was tried to optimize the consistence conditions and the mass pH in such a way to provide a higher increment in quality of the paper. After optimizing these conditions, the experimental study was implemented in order to evaluate the properties of the paper, as well as the possible morphological, physical and chemistry alterations in the fibers. It was found that the eucalyptus pulp suffered an effect similar to that of the conventional mechanic refining, therefore increasing the resistance of the paper. The properties of the paper were developed on an optimized way, when the ultrasound waves were applied at the maximum potency of the equipment (190 W), for thirty minutes, at a mass consistence of 3% and pH 8.0. A better result was attained when,

under these optimized conditions, the eucalyptus pulp was sonificated after the mechanical refining, since the same tensile index was reached with a lower energy consumption of the PFI refiner. Comparing the effects of this technology with those of the mechanical refining, it is concluded that the ultrasound provides a better development of the paper properties, besides causing no deleterious effects on the fibers such as the cutoffs and fines. Thus, under the technological viewpoint, the application of the ultrasound is viable as a refine technology. However, this technology has a need for the availability of higher power-loaded equipments that would allow to reduce the time of the pulp ultrasonification.

1. INTRODUÇÃO

O refino da polpa celulósica constitui uma etapa muito importante no preparo de massa para a produção de papéis. A principal finalidade desta fase é promover alterações na estrutura das fibras, de forma a refletir-se em melhorias das propriedades do papel, de formação e de drenagem na mesa plana e, conseqüentemente, no andamento de máquina, gerando produtividade e qualidade do papel acabado.

No refino mecânico convencional, as alterações na estrutura das fibras (quebra de ligações internas, desfibrilamento externo, formação de finos e cortes) com desenvolvimento de propriedades mecânicas podem gerar perdas de propriedades específicas e importantes na comercialização de determinados tipos de papel. O refino gera um aumento na resistência à drenagem, ocasionado, principalmente, pela geração de finos e possíveis cortes nas fibras, além de uma redução de espessura da folha e do volume específico aparente (bulk), um desenvolvimento de rigidez e uma perda de maciez e absorção dos papeis.

Estas tendências tornam a tecnologia de refino mecânico limitante para categorias de papel do tipo “tissue”. Outros fatores limitantes desta tecnologia são as perdas de opacidade, coeficiente de dispersão de luz importantes para papéis de impressão, e resistência à passagem de ar para alguns tipos de papéis

especiais. O emprego de ultra-som na indústria de celulose e papel não é totalmente inédito. Nas décadas de 1950 a 1970, os estudos apontaram alternativas para uso em várias etapas do processo de produção, não havendo, no entanto, informações técnicas suficientes que permitissem definir enfaticamente a viabilidade técnica de aplicação no processo de produção de papel. O grande consumo de energia foi o ponto limitante, bem como o mais influente, nas décadas passadas, para que o uso desta tecnologia fosse considerado como inviável. Com o passar dos anos, entretanto, surgiram novas tecnologias de geradores e transdutores pizoelétricos, enquanto a eficiência de geração das ondas ultra-sônicas superaram a maioria dos inconvenientes anteriores, além de, hoje em dia, ter-se quase a totalidade das fábricas de papel integrada com a de celulose como sendo auto-suficiente em produção energética.

As conseqüências do uso de ultra-som na polpa celulósica foram tratadas de maneira superficial e generalizada, na maioria dos estudos anteriores, sendo enfatizada apenas como passível de utilização em várias etapas de produção, sem nenhum esclarecimento a respeito do processo em si, dos efeitos e das ações das vibrações na estrutura das fibras.

No presente trabalho, procurou-se avaliar a aplicação de ondas ultra-sônicas como uma alternativa mais seletiva ao processo de refino convencional. São avaliadas as condições favoráveis de aplicação, assim como suas conseqüências na qualidade polpa e do papel.

Um melhor entendimento sobre a tecnologia ultra-sônica é necessário, para que se possa considerar esta ciência como passível de ser aplicada à indústria papeleira. Por esta razão, uma breve revisão é apresentada, englobando os conceitos de geração e de ação de ondas ultra-sônicas, bem como alguns procedimentos já estudados e aplicados industrialmente.

2. REVISÃO DE LITERATURA

O ultra-som corresponde a ondas mecânicas de frequência superior a 16 kHz, que se propagam em qualquer meio material. Os ultra-sons apresentam uma ampla gama de aplicações em medicina, biologia e engenharia. Na biologia, os ultra-sons são empregados no rompimento da parede celular e na homogeneização. Na medicina e engenharia, há aplicações tanto para ultra-sons de alta quanto de baixa frequência.

Para procedimentos de diagnósticos envolvendo medidas relacionadas à propagação, atenuação ou reflexão das ondas ultra-sônicas, essas ondas devem ter alta frequência (> 1 MHz). Por outro lado, as ondas ultra-sônicas empregadas na solda e modelagem de peças, no desbaste de sólidos (metais, cristais, dentre outros) e na degradação de tumores, geralmente, têm frequência inferior a 1 MHz. Essas ondas ultra-sônicas são também denominadas ‘ultra-som de alta potência’, sendo que essa classe de ondas está associada ao fenômeno da cavitação acústica (KORN, 2001).

Nos laboratórios de análise química, os geradores de ondas ultra-sônicas são comumente empregados na limpeza de materiais, especialmente vidrarias e vasilhames de amostragem e, mais recentemente, em procedimentos de preparo de amostras. Para esses fins são, normalmente, empregados os banhos de ultra-som, que podem ser caracterizados como vasos metálicos, no fundo

dos quais são conectados transdutores pizoelétricos calibrados para oscilar em uma dada frequência característica do cristal gerador.

Os banhos de ultra-som encontrados no mercado, também conhecidos como banhos ultra-sônicos de limpeza, têm cerâmicas pizoelétricas que vibram à uma frequência inferior a 100 kHz, acopladas ao fundo das cubas. Ao ser aplicada uma corrente alternada nos cristais ou cerâmicas transdutoras, estes assumem vibração característica. Essa vibração, com frequência na faixa do ultra-som (normalmente de 20 ou 35 kHz), são transferidas para o vaso e, conseqüentemente, para todo o material que nele estiver contido, limpando todo o material até em suas cavidades mais ínfimas (PÉRCORA e GUERISOLI, 2001).

Na literatura sobre a indústria de celulose e papel, existem alguns relatos quanto ao uso em destintamento e reciclagem (SCOTT AND GERBER, 1995), para testes de propriedades físicas em papéis denominados testes não-destrutivos (BRODEUR ,1994), clarificação da água branca (BRODEUR et. al, 2001) além de estudos generalizados que abordam o ultra-som em várias etapas da produção de celulose e papel (LAINE et al., 1977).

2.1. Ondas: Ultra-som

Onda é uma perturbação ou distúrbio transmitido através do vácuo ou de um meio gasoso, líquido ou sólido.

Dependendo de seu meio de propagação, as ondas podem ser classificadas em mecânicas e não-mecânicas. As ondas mecânicas são as que se propagam em meios deformáveis ou elásticos como, por exemplo, as ondas sonoras, tais como ondas numa corda, numa mola, ou na água. São originadas de uma perturbação ou distúrbio numa região de um meio elástico. Tendo o meio propriedades elásticas, o distúrbio é transmitido, sucessivamente, de um ponto a outro. As partículas do meio vibram, somente, ao redor de suas

posições de equilíbrio, sem, entretanto, deslocar-se como um todo (PÉRCORA e GUERISOLI, 2001).

As ondas não-mecânicas, tais como as eletromagnéticas, não necessitam de um meio material para sua propagação. Um exemplo é a luz que atravessa o vácuo, espaço este considerado vazio.

Quanto à relação entre a direção da perturbação e da propagação, as ondas podem ser classificadas em ondas primárias transversais e longitudinais. Uma onda é dita transversal quando a perturbação for perpendicular à direção de propagação como, por exemplo, a vibração de uma corda. As ondas luminosas são também consideradas transversais, pois, as oscilações dos vetores campo elétrico e campo magnético ocorrem em direções perpendiculares à direção da propagação. Se a perturbação for paralela à direção de propagação, tem-se uma onda longitudinal como, por exemplo, as ondas sonoras. As ondas sonoras propagam-se à uma velocidade bastante determinada, velocidade esta dependente do material e do meio onde a vibração propaga, da temperatura, do tratamento térmico do material, dentre outros (PÉRCORA e GUERISOLI, 2001).

Sabe-se que todo corpo é constituído de partículas unidas por forças de coesão, permanecendo a substância em seu estado físico original dependendo da temperatura. Embora seja comum e intuitiva a idéia de que os gases são formados por moléculas livres, os líquidos por moléculas não tão livres assim, e os materiais sólidos por moléculas fixas em determinadas posições, sabe-se também que em determinadas posições e situações elas apresentam uma certa mobilidade em torno de uma posição de equilíbrio. Sob a ação de vibrações mecânicas como as sonoras, as moléculas ou partículas são levadas de um lugar ao outro, voltando à posição anterior por forças elásticas. São estas ondas longitudinais as responsáveis pela utilização das ondas de ultra-som em processos com a finalidade de modificar o meio ou material a que se aplica a energia (UNIQUE FAQ`S, 2001).

2.2. O que é ultra-som

O som pode ser definido, simplesmente, como uma vibração. Todos os sons são produzidos por coisas que vibram e todas as coisas que vibram geram um som, sendo que o nível de uma vibração determina o seu alcance. O nível mais baixo de vibração tem um alcance mais baixo, enquanto o nível mais alto tem um alcance mais alto. Portanto, o alcance está diretamente ligado à taxa de vibração. Quando esta taxa de vibração, ou ciclo, é expressa por unidade de tempo (segundos), é denominada 'frequência'.

Geralmente a frequência é expressa em Hertz (Hz), que é o número de ciclos por segundo; por exemplo, 1Hz = 1 ciclo por segundo. A maior parte dos homens pode ouvir sons de 10 Hz a 16.000 Hz (16 KHz), porém, algumas mulheres podem ouvir até 19.000Hz (19 KHz), definindo claramente estes sons como compreensíveis. Os sons que ultrapassam esta taxa de frequência não podem ser ouvidos, de forma definida, pelo ouvido humano. Por esta razão, frequências acima de 20.000 Hz (20 KHz) são chamadas de Ultra-Som. Embora as frequências acima de 20.000 Hz (20 KHz) não sejam usadas na comunicação oral entre os seres humanos, elas têm uma gama de aplicações que facilitam o nosso dia-a-dia (CTA do BRASIL Ltda, 2001)

2.3. Geração de vibrações ultra-sônicas

As ondas ultra-sônicas são geradas por transdutores ultra-sônicos, também denominados simplesmente de transdutores.

De um modo geral, um transdutor é um dispositivo que converte um tipo de energia em outro. Os transdutores ultra-sônicos convertem energia elétrica em energia mecânica e vice-versa. Devido ao acoplamento com o ar, essa energia mecânica dá origem a vibrações no meio, as quais transformam-se em vibrações sônicas ou ultra-sônicas. A transformação direta de energia

elétrica em energia sonora só é possível, e de maneira aproximada, no transdutor iônico, onde as variações de tensão são acompanhadas pelos íons gasosos e transmitidas, diretamente, ao ar.

O gerador ultra-sônico é a parte do equipamento que, ligado à energia elétrica, é responsável por converter essa energia (110 ou 220 V) com frequência de 50 Hz ou 60 Hz em sinal de alta frequência (20.000 Hz ou 40.000Hz), que é aplicado ao transdutor (CTA do BRASIL Ltda. 2001)

O transdutor tem, como componente principal de sua montagem, a cerâmica piezoelétrica, componente este que apresenta variações em suas dimensões, quando lhe é aplicado um campo elétrico. Este fenômeno é chamado de pizeletricidade e os materiais que o apresentam são chamados de pizeoelétricos .

O tipo de transdutor pizeoelétrico mais comum e eficiente industrialmente são os que utilizam cristais, que possuem como característica gerar uma diferença de potencial (voltagem), quando submetidos à uma força (de tração ou compressão) em sua superfície.

Na prática, utiliza-se o efeito contrário, ou seja, os cristais são submetidos à uma voltagem de frequência alta, que é aplicada em sua superfície. O cristal, então, gera um movimento mecânico de contração e expansão transmitindo, em ondas, a energia sônica para o meio onde se deseja aplicar o ultra-som. Como vantagens na utilização dos transdutores pizeoelétricos, citam-se a melhor transferência de energia, uma maior estabilidade na frequência e um tamanho de equipamento compacto.

O efeito pizeoelétrico foi descoberto por Pierre e Jacques Curie, em 1880, e consiste na variação das dimensões físicas de certos materiais sujeitos a campos elétricos. O contrário também ocorre, ou seja, a aplicação de pressões. Por exemplo, pressões acústicas que causam variações nas dimensões de materiais pizeoelétricos provocam em si o aparecimento de campos elétricos neles. Um outro método de geração de movimentos ultra-sônicos consiste na passagem de eletricidade sobre metais especiais, criando

vibrações e produzindo calor intenso durante o uso. Este efeito é chamado de magnetoestrutivo (PÉRCORA e GUERISOLI, 2001)

O quartzo e a turmalina, cristais naturais, são pizeoelétricos. Para ser usado como transdutor, o cristal deve ser cortado de tal modo que um campo elétrico alternado, quando nele aplicado, produza variações em sua espessura. Dessa variação resulta um movimento nas faces do cristal, originando as ondas sonoras. Cada transdutor possui uma frequência de ressonância natural tal que quanto menor a espessura do cristal, maior será a sua frequência de vibração.

O mesmo transdutor que emite o sinal ultra-sônico pode funcionar como detector, pois, os ecos que voltam a ele produzem vibração no cristal, fazendo variar suas dimensões físicas que, por sua vez, acarretam o aparecimento de um campo elétrico. Esse campo gera sinais que podem ser amplificados e mostrados em um osciloscópio ou registrador.

2.4. Cavitação

A história constata que a cavitação foi descoberta durante a Segunda Guerra Mundial.. Acidentalmente, um objeto emissor de sons em alta frequência foi introduzido na água, causando a formação de bolhas que foram chamadas de cavitação. Mais tarde foi observado claramente que a cavitação gerada em um líquido, por uma vibração em alta frequência, é a formação imediata de milhões de bolhas minúsculas (ou cavidades), que entram em colapso quando encontram um obstáculo dentro do líquido.

A cavitação é a formação rápida e posterior colapso de milhões de bolhas minúsculas (ou cavidades) dentro de um líquido. É produzida pela alternância de ondas de altas e baixas pressões, que são geradas pelo transdutor ultra-sônico. Durante a fase de baixa pressão, essas bolhas crescem, em tamanho microscópico, atingirem a fase de pressão alta, na qual elas são comprimidas e implodem. Estas cavidades acontecem ao longo do líquido. O efeito de milhares de implosões por segundo torna o processo de limpeza por ultra-som muito poderoso, podendo-se observar seu resultado em nível

microscópico (UNIQUE FAQ`S. 2001). A Figura 1 mostra a típica fase de propagação das ondas, nos regimes de alta e baixa pressão.

Suponhamos que em um líquido, através do qual se propagam ondas ultra-sônicas, existe uma bolha de raio r ; esta bolha pode ser constituída de vapor do mesmo líquido ou de algum gás que este contém em sua dissolução. A bolha estará sujeita às mudanças de pressão geradas pelo ultra-som e, portanto, a bolha contrairá, ou expandirá, conforme a pressão aumenta ou diminui.

Se a amplitude do excesso de pressão ultra-sônica for suficientemente grande, ou seja, se a intensidade do ultra-som for suficientemente alta e o raio inicial da bolha tiver um valor inferior a um certo valor crítico r_0 , a bolha sofrerá um colapso repentino durante o semiciclo de compressão com a liberação, também repentina, de uma quantidade de energia comparativamente grande. Este colapso e a liberação de energia associada geram a cavitação no meio. A pressão na bolha, momentos antes de seu colapso, pode ser muito grande. Assim, quando a bolha finalmente implode, uma onda de choque é produzida e é esta a energia mecânica responsável pelo processo de modificações no meio (UNIQUE FAQ`S 2001).

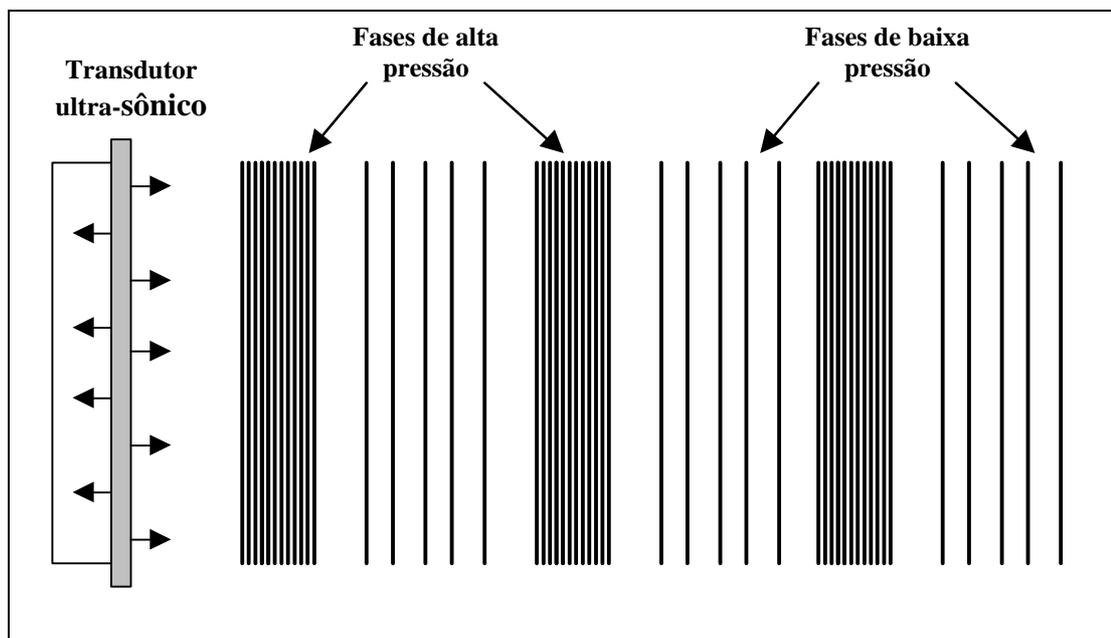


Figura 1- Fases de alta e baixa pressão das ondas durante sua propagação em um meio.

2.5. Fases da cavitação

Em geral, a cavitação sônica processa-se em cinco fases, segundo alguns autores especializados no assunto, ou em três partes segundo outros. Entretanto, no momento, são considerados apenas os efeitos práticos da cavitação e os fenômenos fundamentais envolvidos, e não nas questões conceituais.

A Figura 2 esquematiza, simplificada, as fases da cavitação, desde a formação de microbolhas até o completo colapso.

Quando se aplica a energia sonora numa massa líquida qualquer, seja na forma sônica ou ultra-sônica, há o aparecimento de compressões e depressões que acompanham a frequência de excitação. A amplitude das pressões e depressões é que determina o comportamento do processo.

Ao se aplicar uma excitação ultra-sônica de pequena amplitude em um vasilhame contendo algum líquido, depois de algum tempo observam-se pequenas bolhas aderidas às paredes da vasilha que, mesmo após retirada a excitação, permanecem aderidas. Entretanto, para que isto aconteça, é necessário que haja gases dissolvidos no seio do líquido. Esta fase é conhecida como pré-inicial, ou desgasificação.

Aumentando ligeiramente a pressão de excitação, tem-se a fase inicial de cavitação. São necessários núcleos representando pontos ou regiões de pequena resistência no interior da estrutura, regiões tão fracas que a pressão da vibração seja superior às forças de coesão do líquido. As bolhas formadas crescem à medida que a agitação ultra-sônica é mantida, atingindo um tamanho de ressonância até seu colapso.

Assim que a bolha atinge o tamanho correspondente à ressonância, as oscilações crescem à mesma frequência da excitação. A bolha sofre, então, um colapso, implodindo e dando origem a uma pressão, teoricamente, de valor infinito. As pressões das bolhas atingem, no final do colapso, alguns milhares de atmosferas. A energia espalha-se, então, sob a forma de ondas de choque

(cavitação). Tal implosão combinada com a excitação existente dá origem a cavidades na região adjacente ao local da implosão, cujos diâmetros são tão pequenos que o aspecto é de um conjunto de gotículas em um nevoeiro (UNIQUE FAQ`S, 2001).

Toda esta turbulência, gerada no meio de ação, causa modificações nos materiais que ali se encontram.

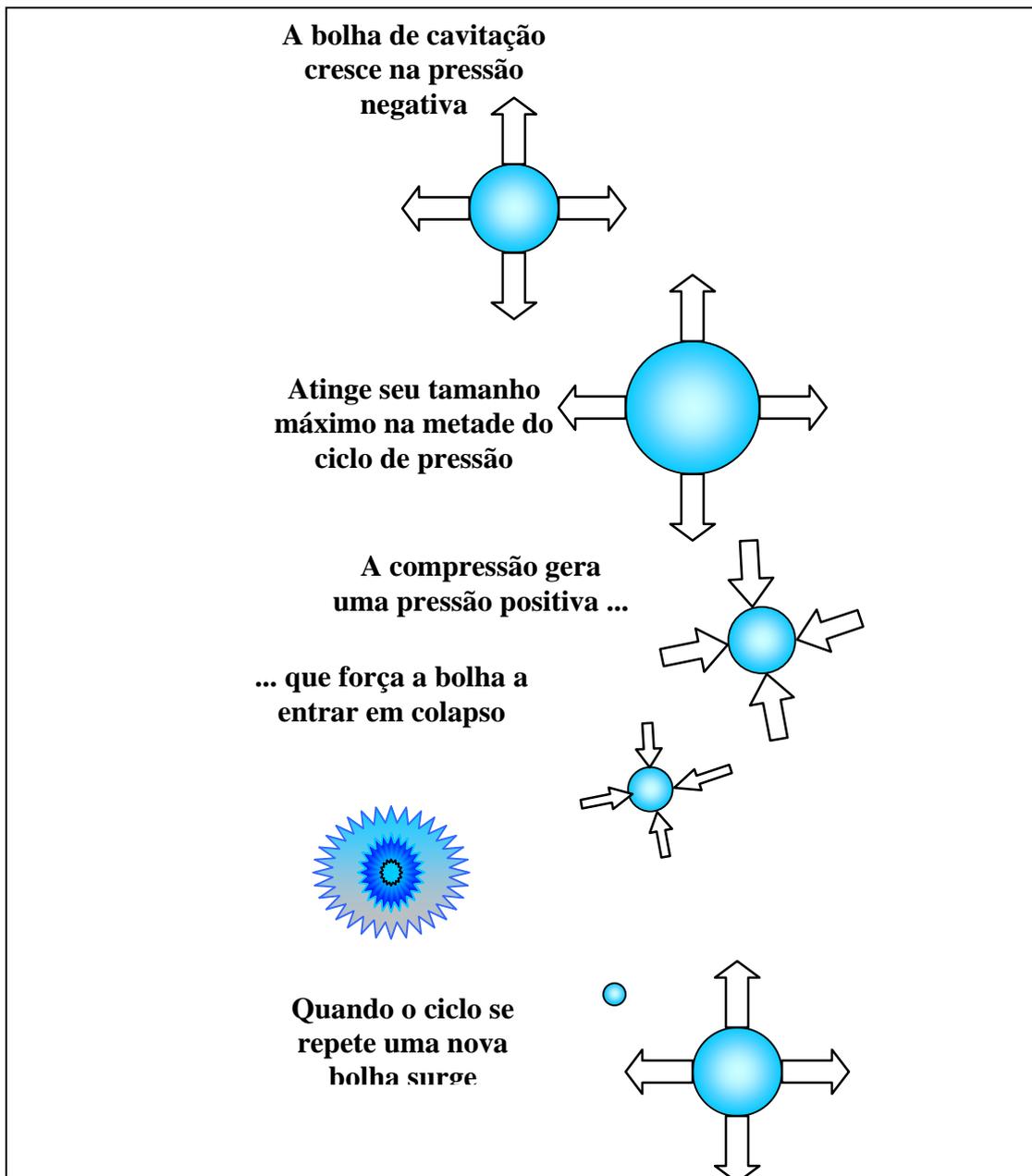


Figura 2- Mecanismo esquemático do fenômeno de cavitação.

2.6. Aplicações do ultra-som

O mercado de utilização desta tecnologia cresceu muito, nas últimas três décadas. Ela é muito efetiva na limpeza de peças. Para realizar este tipo de limpeza, colocam-se as peças dentro de água pura, ou solução determinada, e um aparelho vibra na frequência de ultra-som. O comprimento dessas ondas de ultra-som é muito pequeno, o que permite que elas entrem em cavidades ínfimas, impossíveis de serem alcançadas por meio de outros métodos, e retiram a sujeira por meio de vibração. São também capazes de detectar defeitos em peças, simplesmente através da reflexão, ou seja, através de ecos emitidos, as imperfeições microscópicas em peças são reconhecidas com alta precisão.

As aplicações do ultra-som de baixa intensidade têm, como propósito, transmitir a energia através de um meio a fim de obter informações do mesmo. São exemplos dessas aplicações: ensaio não destrutivo de materiais, medida das propriedades elásticas dos materiais e diagnose médica.

As aplicações de alta intensidade têm como objetivo produzir alteração do meio, através do qual a onda propaga. Como exemplo, pode-se citar algumas terapias médicas, atomização de líquidos, limpeza por cavitação, ruptura de células biológicas, solda e homogeneização de materiais.

O uso do ultra-som de baixa intensidade em medicina, para diagnóstico, baseia-se na reflexão das ondas ultra-sônicas. O diagnóstico com ultra-som é mais seguro do que a radiação ionizante como os raios-X, por exemplo, sendo, por esta razão, preferível em exames pré-natais.

Provavelmente, a aplicação mais importante do ultra-som está relacionada à medicina. O ultra-som constitui um método relativamente barato para exame dos órgãos internos, que não lhes causa danos. O ultra-som utilizado na medicina trabalha com frequências entre 1 e 10 MHz. Como o ultra-som é uma perturbação longitudinal, ele propaga-se através dos tecidos humanos e ecoa. Estes ecos geram a imagem do contorno dos órgãos internos

e os glóbulos vermelhos que se movem refletem ondas segundo o efeito Doppler. O sinal do ultra-som é produzido por um transdutor que, ao ser atingido por um pulso elétrico, sofre uma vibração mecânica. Geralmente são utilizados circuitos elétricos de maneira que o mesmo transdutor, ao captar um eco, transforma-o em um sinal elétrico.

Como outros exemplos de aplicações cita-se a fabricação de sonares, detectores de cardumes de peixe, máquinas para localização de trincas em peças metálicas, equipamentos de solda em termoplásticos e metais, separadores de células, equipamentos de limpeza por ultra-som, dentre uma infinidade de outras.

Duas categorias de aplicações podem ser vislumbradas: aplicações de análises e aplicações de processamento. Quando a energia aplicada ao material é realizada de modo a alterar as características do material ou do meio, tem-se a aplicação de processamento, pois, houve alteração no estado físico ou químico da substância. Quando a aplicação não dá origem a alteração alguma, mas observam-se apenas alterações na energia sonora introduzida, seja pela observação do eco ou pela atenuação da energia captada, tem-se uma aplicação de análise.

Para algumas aplicações envolvendo a tecnologia de ultra-som, principalmente aquelas de pequeno porte, não são necessários maiores cuidados. Entretanto, para aplicações mais complexas em que se utiliza determinado tipo de solução, ou uma maior frequência de onda, devem-se considerar alguns parâmetros para otimizar todo o processo. Alguns deles são (UNIQUE FAQ`S, 2001)

Temperatura: É o mais importante parâmetro isolado a ser considerado. Isto ocorre por que algumas propriedades dos líquidos, que afetam a cavitação, estão relacionadas à temperatura. As mudanças de temperatura resultam em mudanças na viscosidade, na solubilidade do gás no líquido, na taxa de difusão dos gases dissolvidos no líquido e na temperatura do vapor, sendo que todos estes afetam a intensidade da cavitação.

Viscosidade: A viscosidade do líquido deve ser reduzida, pois, os líquidos viscosos são lentos e não conseguem responder de modo suficientemente rápido para formar bolhas de cavitação e implosões violentas. Em meios mais viscosos, as ondas têm maior dificuldade de propagação.

Gás no líquido: Para uma cavitação mais eficiente, o líquido deve conter a menor quantidade de gás possível. O gás dissolvido no líquido é liberado durante a fase de crescimento da bolha de cavitação e evita a violenta implosão, que é necessária para a obtenção do efeito ultra-sônico desejado.

Nas aplicações de análises sônicas, interessa apenas observar o sinal sônico; nessas condições, como este sinal deve ser emitido e recebido sem introduzir nenhuma alteração na peça ou substância em análise, a amplitude do pulso ou radiação sônica deve ser simplesmente detectável. As ondas eletromagnéticas que se propagam no vácuo, ou em meio rarefeito como o ar, não apresentam dispersão, mas em meios densos como a água e o vidro proporcionam o fenômeno.

Nas aplicações de processamento, a energia sonora aplicada é tal que provoca uma alteração na substância que sofre a radiação. Por outro lado, quando se deseja aplicar o ultra-som para produzir uma alteração na substância, o ruído deve ter uma frequência que seja suficientemente elevada para tal.

Quando a um líquido qualquer é aplicada uma pressão alternativa, a pressão no interior do líquido varia de um máximo de depressão, sofrendo o efeito não somente o líquido, mas também todas as substâncias e objetos contidos no meio. O efeito destrutivo da cavitação não é desejável; procura-se eliminá-lo ou atenuá-lo. Entretanto, em muitos casos, é provocada deliberadamente para obtenção de emulsificações, dissolução, desintegração, etc.

2.6.1 Efeitos biológicos do ultra-som

Ao atravessar um tecido, o ultra-som é absorvido e pode elevar a temperatura local. As mudanças biológicas daí resultantes seriam as mesmas, se a elevação fosse provocada por outro agente. A taxa de absorção do ultra-som aumenta com sua frequência.

Outro efeito possível numa aplicação ultra-sônica está associado à cavitação. No caso de células biológicas ou macromoléculas em suspensão aquosa, o ultra-som pode alterá-las estruturalmente e, ou funcionalmente através da cavitação.

A pressão negativa no tecido, durante a rarefação, pode fazer com que os gases dissolvidos ou capturados se juntem para formar bolhas. O colapso dessas bolhas libera energia, que pode romper as ligações moleculares provocando o aparecimento de radicais livres H^+ e OH^- altamente reativos e, como consequência, causar mudanças químicas. (PÉRCORA e GUERISOLI, 2001).

Outro efeito biológico que pode ocorrer é devido às denominadas ‘forças de radiações’ que podem deslocar, distorcer e, ou reorientar partículas intracelulares, ou mesmo células com relação às suas configurações normais.

Atualmente, grande número de pesquisas vêm sendo realizadas no sentido de verificar os efeitos biológicos do ultra-som. Os resultados obtidos até o momento levam à suposição de que nenhum bioefeito substancial tem sido verificado com feixe ultra-sônico de intensidade inferior a 100 mW/cm^2 .

Resumindo, é possível enumerar os efeitos de interesse biológico do modo descrito a seguir.

- 1) Efeito térmico: a energia intrínseca das ondas sonoras gera calor, ao atravessar o tecido.
- 2) Efeito mecânico-vibratório: empregado no preparo dos canais radiculares através da instrumentação, coadjuvado pela irrigação simultânea.
- 3) Efeito químico: ocorre devido à liberação de substâncias ionizantes.

- 4) Efeito reflexivo: caracteriza-se por atingir o objeto e retornar (como no ecograma).
- 5) Fenômeno da cavitação (KORN, 2001).

2.6.2 Aplicações químicas e analíticas do ultra-som

Além dos banhos, outro sistema gerador de ultra-sons empregado na condução de reações químicas é o processador ultra-sônico. Este instrumento é encontrado sob as designações de homogeneizador ultra-sônico ou disruptor de células. Os processadores são equipamentos constituídos por dois módulos, sendo uma fonte geradora de corrente alternada, calibrada para geração de ondas ultra-sônicas à uma dada frequência, e uma sonda que contém o transdutor e amplificador, normalmente construída com material resistente (titanato de bário), que pode ser imersa em soluções ou acoplada a reatores (KORN, 2001).

Em procedimentos sonoquímicos, nos quais se empregam banhos ultra-sônicos, os reatores são imersos nos vasos e estes devem estar preenchidos com água, pois, a ausência de líquido no vaso pode acarretar aquecimento, o que provoca danos no equipamento. Para a condução de reações assistidas por ondas ultra-sônicas, empregando banhos ou processadores, os controles da temperatura de reação, da potência do ultra-som e do intervalo de tempo de sonicação são fundamentais para a obtenção de resultados reprodutíveis.

Segundo SERRA e BARBOSA (1992), nos procedimentos de análise química, os sistemas geradores de ondas ultra-sônicas são empregados na etapa de preparo de amostras tanto em processos de extração de espécies químicas quanto de dissolução de amostras sólidas. Nesses processos, os fundamentos para aplicação do ultra-som estão relacionados às ondas de choque resultantes da aplicação do campo acústico sobre um meio material. Essas ondas acentuam a interação entre o solvente e a superfície dos sólidos, aumentando, na solução, a concentração das espécies presentes no material investigado.

A vibração causada pelos ultra-sons minimiza o gradiente de concentração na vizinhança da superfície do sólido presente no meio exposto e possibilita o arraste de sais e óxidos da superfície do sólido para a solução. Contudo, quando se empregam sondas ultra-sônicas, a associação de agitadores magnéticos ao sistema não deve ser descartada, uma vez que apenas uma pequena zona da solução, na qual a sonda é imersa, estará submetida à alta intensidade produzida por esses processadores e uma vigorosa agitação propicia o mesmo nível de interação para toda a solução exposta.

Numerosas reportagens sobre aplicações dos ultra-sons, nesta etapa da análise química, são encontradas na literatura. Em geral, os grupos que desenvolvem estudos nesta linha de investigação com os ultra-sons não estão, necessariamente, preocupados com os efeitos químicos causados pelo campo acústico, mas com a eficiência dos procedimentos de decomposição de amostra, para os quais as ondas ultra-sônicas devem agir favorecendo a ação dos solventes, normalmente ácidos ou misturas de ácidos, sob a amostra. Assim, o emprego de ultra-sons, analogamente à radiação microondas ou infravermelho, ocorre para aumentar a reatividade dos solventes e as condições das decomposições pelo aumento de temperatura e, ou pressão.

Em contrapartida, muitos procedimentos de tratamento de amostras, que baseiam-se na ação da radiação ultravioleta, podem ser diferentemente classificados, uma vez que a radiação ultravioleta, em certas condições, pode levar à produção de espécies químicas no meio irradiado, sendo essas espécies as que interagem com a amostra.

Estudos realizados com líquidos puros e soluções aquosas demonstram outras potencialidades da aplicação da energia acústica, ao mesmo tempo em que induzem a uma reflexão sobre o emprego de ultra-som no preparo de amostras. Estas considerações estão relacionadas aos resultados obtidos nos primeiros estudos sobre a ação de ondas ultra-sônicas em sistemas homogêneos. Foram estudos deste cunho que comprovaram o fato de as ligações H-O nas moléculas de água romperem-se, quando expostas a ultra-sons de baixa frequência. Denominado sonólise da água, este fenômeno leva à

produção direta dos radicais livres H^+ e HO^- no meio sonificado. Efeito similar é obtido pela ação da radiação ultravioleta, que também leva à formação de radicais livres (NASCENTES et al., 2001).

A elevada reatividade dos radicais livres favorece as interações dessas espécies com íons, moléculas, ou ainda a associação desses radicais, gerando novas espécies moleculares, ou novos radicais livres. Diferentes estudos constataram o efeito das ondas ultra-sônicas na oxidação de íons Fe^{2+} em meio aquoso, na degradação de polímeros e na formação de peróxido de hidrogênio, quando água pura é exposta aos ultra-sons de baixa frequência.

Vale mencionar que, em estudos recentes (MASON, 1990), foi constatada diminuição significativa na taxa de formação de peróxido de hidrogênio com o aumento na concentração de NaCl presente na solução submetida à sonicação. Contudo, esses efeitos provocados pelo ultra-som não são, ordinariamente, aplicados no desenvolvimento de métodos e procedimentos de análise química.

Sabe-se que os métodos gerais de aumento da reatividade em processos químicos são, normalmente, enumerados em:

1. Aumento da temperatura de reação;
2. Aumento da concentração de um reagente;
3. Aumento da pressão aplicada no sistema;
4. Emprego de catalisadores; e
5. Irradiação do sistema com ultra-som de alta potência.

Segundo MASON (1990), a inserção desse último item na lista é devido às evidências, acumuladas na literatura química, sobre os efeitos provocados pelos ultra-sons em sistemas químicos. A principal causa desses efeitos é o ciclo de formação, crescimento e implosão de bolhas de cavitação, durante a sonicação. O fenômeno de cavitação acústica é evidenciado, quando líquidos contendo, ou não, gases dissolvidos são expostos às ondas ultra-sônicas de alta potência (de 20 a 1000 kHz). A implosão das bolhas de cavitação libera grande quantidade de energia, proporcionando, na microzona onde ocorreu a

implosão, um aumento na temperatura e na pressão para centenas de atmosferas.

Como previamente comentado, o ultra-som é uma onda mecânica que se propaga em meios materiais em fases consecutivas de rarefação e compressão. Na fase de rarefação, a pressão negativa provoca a formação de cavidades no líquido, para as quais migram pequenas quantidades dos gases dissolvidos no meio e vapores do solvente, levando à nucleação de bolhas. O diâmetro dessas bolhas aumenta, nas fases seguintes de rarefação, até atingir sua dimensão crítica, sendo que, durante a fase seguinte de compressão, a pressão externa é maior que a pressão interna na bolha, levando à implosão da mesma e provocando o aparecimento de zonas de altíssima pressão.

O processo de geração de radicais livres sob sonificação vem sendo aplicado no desenvolvimento de métodos espectrofotométricos de análise, como na determinação de níquel em que a dimetilglioxima é utilizada como reagente cromogênico. Neste caso, a solução contendo os íons níquel é previamente sonificada (20 kHz) por 1 minuto, para posterior adição do reagente e imediata leitura do sinal. Dessa forma, não é necessária a adição de solução de nenhum oxidante no meio, como persulfato ou bromo.

Segundo KORN (2001), os radicais livres gerados durante a sonificação da solução aerada de Ni^{2+} levam à oxidação desse íon para Ni^{4+} . Os resultados mostraram que o prolongamento do período de sonificação da solução de amostra, para intervalos de tempo da ordem de 5 minutos, causou a redução do sinal analítico, sendo necessária nova etapa de sonicação da solução do complexo para o restabelecimento do sinal. Este fato leva a deduzir que o controle das condições ótimas de análise é difícil. O processo de oxidação do níquel ocorre pela ação do radical hidroxila formado na sonólise da água. Contudo, o consumo do oxidante ($\cdot\text{OH}$) acarreta aumento na concentração de redutores no meio, que podem vir a interagir com a espécie oxidada de níquel. Espécies como os radicais hidrogênio e hidroperóxido podem estar envolvidos no processo de redução de Ni^{4+} para períodos maiores de exposição.

A potencialidade de geração de espécies muito reativas, em soluções expostas a ultra-sons, pode resultar em impedimentos para aplicação de banhos de ultra-som em procedimentos de tratamento de amostras, principalmente quando se deseja determinar a concentração de compostos orgânicos e de ânions nessas amostras. em virtude de sua elevada reatividade, os radicais livres podem reagir com compostos orgânicos, gerando novas espécies que dificultariam a interpretação dos resultados.

Novas aplicações do ultra-som visando à melhoria do desempenho de métodos espectrofotométricos têm sido estudadas, induzindo a uma perspectiva de consolidação desta linha de investigação. Assim, estão sendo desenvolvidos procedimentos para a oxidação de Cr^{3+} a CrO_4^{2-} , visando à determinação de cromo com difenilcarbazida. Este procedimento, que é baseado na produção de cloro nascente pela sonicação de solução saturada de tetracloreto de carbono em água, surge como uma nova perspectiva para sistemas analíticos assistidos pelo ultra-som. (KORN, 2001).

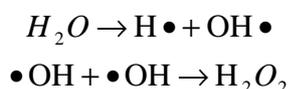
Esta nova perspectiva deve ser evidenciada, uma vez que a sonicação por longos períodos da solução aquosa saturada com CCl_4 leva à formação de CO_2 e HCl . Contudo, o mecanismo envolvido na formação dessas espécies passa até pela produção de compostos orgânicos clorados saturados, cíclicos e insaturados com até quatro átomos de carbono. Assim, os seguintes questionamentos são e devem ser feitos para que o procedimento possa ser reproduzido:

- a) Qual a temperatura para a sonicação de forma a favorecer a produção das espécies desejadas?
- b) Qual o período necessário de irradiação?
- c) Quais espécies químicas devem ser introduzidas no meio para favorecer a formação das espécies desejadas?
- d) Qual a estabilidade das espécies químicas de interesse, produzidas durante a irradiação?

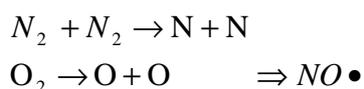
A produção sonoquímica de espécies apresenta-se como uma excelente alternativa para a geração *in situ* de reagentes, em procedimentos de análise

química. Em processos de análise, que necessitam de peróxido de hidrogênio para que uma certa reação ocorra, pode-se usar a produção sonoquímica desse reagente, empregando somente água deionizada. A geração de H₂O₂ aumenta, se a água deionizada estiver saturada com argônio, comparativamente à concentração de peróxido produzida em água saturada com ar, nitrogênio, oxigênio ou hélio. Este fato pode ser justificado pela reduzida condutividade térmica do argônio, favorecendo a sonólise da água (BARBOSA & SERRA, 1992).

O mecanismo envolvido na formação de peróxido é representado pelas equações a seguir:



O ultra-som pode ser empregado, ainda, para a fixação de nitrogênio em soluções aquosas saturadas com ar atmosférico, em que as moléculas de oxigênio e nitrogênio também são dissociadas nas bolhas de cavitação, seguindo o mecanismo proposto por Virtanen e Elfoks, 1950, citado por KORN (2201) em revisão sobre o assunto.



2.6.3. O ultra-som na indústria papelreira

Na indústria de celulose e papel, a utilização de ondas ultra-sônicas era considerada como mais eficaz, apenas, no desenvolvimento do refino. Em 1950, SIMPSON e MASON aplicaram ondas de alta frequência em uma suspensão de fibras e observaram modificações em algumas propriedades do papel, bem como um decréscimo em “freeness”. Entretanto, em revisão sobre o assunto, LAINE e GORING (1977) mostram algumas possíveis utilizações

no segmento celulósico papeleiro. Nesta revisão, o ultra-som é avaliado por pesquisadores que apontam, sem um aprofundamento sobre o assunto, ser possível a utilização desta tecnologia como auxiliar na impregnação e penetração do licor nos cavacos e no processo de polpação. O que se alega é um aumento na impregnação e difusão dos agentes químicos devido à ação das ondas e uma lixiviação da lignina mais intensa devido a um aumento no diâmetro das pontuações da fibra. Ao aplicar esta tecnologia, observa-se uma mais rápida deslignificação a uma menor temperatura de cozimento.

Boskova é citado por LAINE et al. (1977) e mostra também ser possível a utilização desta tecnologia para o branqueamento da celulose. O tratamento ultra-sônico, durante o branqueamento com 4% de cloro ativo a um pH entre 2,2 e 2,4, provocou um aumento no consumo do reagente, embora um maior montante de lignina tenha sido extraído, além da ocorrência de um aumento de alvura em cerca de 2% após a cloração. Entretanto, poucas foram as variáveis estudadas e, portanto não se pode tirar conclusões categóricas sobre o assunto.

O uso do ultra-som também foi abordado com mais ênfase, entre os anos de 1960 a 1970, como uma possibilidade de desenvolvimento de propriedades físico-mecânicas no papel. Essas propriedades podem diferir, consideravelmente, daquelas que provêm de uma celulose submetida ao refino mecânico convencional, devido principalmente ao seu modo de ação.

No entanto, as pesquisas existentes são antigas e não explicam, satisfatoriamente, o mecanismo de atuação das ondas ultra-sônicas nas fibras do papel e em suas propriedades.

No âmbito papeleiro, LAINE (1977) mostra que, a um mesmo “freeness”, a polpa sonificada produziu um papel com maior opacidade, bulk e rasgo, porém estouro e resistência à tração menores que o obtido com a polpa refinada em moinho Jokro. Por outro lado a um mesmo índice de tração, as propriedades são semelhantes, com exceção do “freeness” que se mostrou menor.

SIMPSON (1950) conduziram alguns experimentos preliminares e relataram que a suspensão de fibras, quando expostas a altas frequências de ondas sonoras, mostrou consideráveis mudanças, similares àquelas produzidas pelo refino mecânico, porém com um consumo maior de energia para se alcançar os mesmos efeitos. Esse experimento foi conduzido com um gerador de ultra-som a 500 Watts por 15, 30, 45 e 60 minutos, e não houve diferenças significativas para as propriedades físicas avaliadas em relação à polpa original, além da não ocorrência de mudanças no comprimento da fibra. Em uma segunda fase, com um tempo de exposição de duas horas, houve maiores ganhos em relação àqueles obtidos com a polpa original sem tratamento ultra-sônico.

Iwasaki, 1962, citado por LAINE (1977) em um estudo detalhado sobre as alterações causadas na estrutura da fibra durante o tratamento ultra-sônico, verificou quatro estágios de modificações. Primeiramente, um pequeno desprendimento na camada S-2 e, depois, a camada S-1 também se desprendeu, formando largas escamas e gerando uma fibrilação interna e externa.

Apesar de existir alguns estudos sobre o assunto, a maioria, não é conclusiva e, ou esclarecedora. O fato de terem sido, em sua maioria, realizados durante as décadas de 60 e 70 torna-os bastante defasados, o que gera a necessidade de novas investigações sobre o assunto. Assim, esta tecnologia poderá ser recolocada em âmbito de utilização, certamente muito mais desenvolvida e moderna. Trabalhos com frequência mais adequada, aliada a consistências ideais, podem diminuir o consumo de energia e, assim, tornar mais viável a utilização da tecnologia.

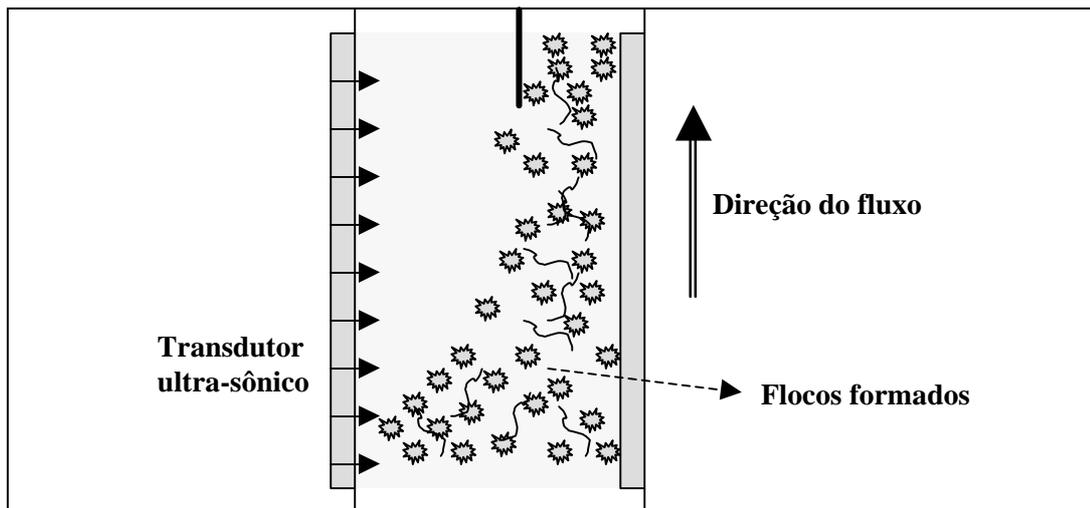
A consistência de preparo de massa para melhor aproveitamento das vibrações ultra-sônicas e suas conseqüências na fibra envolve controvérsias. LAINE (1977) cita alguns autores, que encontraram melhor resultado em termos de propriedades físicas no papel a uma baixa consistência de massa, menor que 1%, ao passo que outros encontraram melhor resultado a uma maior consistência (5%). Tal disparidade de dados e conclusões, quanto à

melhor consistência, é influenciada pela dispersão e absorção das ondas no meio, o que pode implicar em perda de eficiência na ultra-sonificação e cavitação.

Quando utilizado corretamente, o ultra-som pode acarretar as seguintes vantagens nas fibras, comparativamente ao refino convencional: a) maior hidratação e boa fibrilação interna sem acarretar corte de fibras; b) maior inchamento sem subsequente perda em drenagem da polpa; c) alto “bulk”; d) melhor resistência ao rasgo a baixos valores de freeness; e) melhores valores em carga de ruptura para uma mesma densidade aparente do papel.(LAINE et al., 1977; BRODEUR & LEWIS, 1994; SIMPSON & MASON, 1950).

Recentemente, o ultra-som tem sido mais intensamente aplicado na indústria, como método não-destrutivo de análises, destintamento e clarificação da água. A finalidade para processamento ainda é pouco explorada. Os métodos de análises têm sido usados para investigar a homogeneidade da formação do papel e suspensão da massa e eficiência de drenagem. O princípio básico destas determinações leva em consideração a propagação e recepção das ondas, em que a velocidade de propagação é associada à propriedade ou condição a ser determinada.

No âmbito da clarificação da água branca, a tecnologia mais recentemente estudada consiste em adicionar um agente flocculante para gerar partículas e flóculos maiores. Então, um campo ultra-sônico é aplicado e, através de um separador de fluxo em um meio corrente, a parte flocculada e mais densa é separada. Um esquema simplista desta tecnologia é apresentado na Figura 3. Esta tecnologia foi estudada por PIERRE BRODEUR (2001), que comparou a utilização da tecnologia ultra-sônica para clarificação com a tecnologia convencional de flotação. A eficiência da nova tecnologia é teoricamente compatível com a convencional, sendo que uma economia de operação cerca de 35% menor e de instalação 66% menor torna-a atraente e viável.



(Fonte: BRODEUR, 2001).

Figura 3- Diagrama esquemático do sistema de clarificação por ultra-som.

No processo microbiológico, a ação do ultra-som pode ser aplicada para diminuir depósitos em máquinas de papel e contaminação no próprio produto. A ação direta das ondas nos organismos pode atacar os mais sensíveis e causar uma certa mortandade, ao passo que, indiretamente, uma quantidade de peróxido formado serve para esterilizar o meio.

3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1. Objetivos

No presente estudo, foram avaliadas algumas condições para aplicações tecnológicas do ultra-som à polpa celulósica. Os efeitos da sonificação na composição química, estrutural e morfológica das fibras, assim como as propriedades do papel, foram examinados em função de diferentes níveis de pH (5,7 e 8), de consistência de preparo de amostra (0,5, 1, 2, e 3%), do tempo de exposição às ondas ultra-sônicas (20, 30, 40 e 60 min.) e dos níveis de potência nominal de sonificação (1, 3, 4 e 5), conforme especificação do aparelho e descrito a posteriori.

Os resultados da aplicação do ultra-som foram comparados àqueles do refino mecânico convencional da polpa em moinho laboratorial PFI. Alternativas de aplicação anterior e posterior ao refino mecânico foram, também, avaliadas.

3.2. Materiais e métodos

Como material, foi utilizada uma polpa industrial Kraft de eucalipto branqueada proveniente da Celulose Nipo-Brasileira S.A – CENIBRA, localizada no município de Belo Oriente-MG.

O equipamento a ser utilizado para geração de ondas ultra-sônicas corresponde ao modelo VIRSONIC 475, com frequência de 20 kHz e 10 níveis de potência nominal passíveis de seleção.

Os tratamentos experimentais foram desenvolvidos no Laboratório de Celulose e Papel do Departamento de Engenharia Florestal da Universidade Federal de Viçosa, no período de agosto de 2000 a maio de 2001.

A metodologia aplicada é descrita a seguir e refere-se às análises realizadas em condições laboratoriais, durante todo o experimento

3.2.1. Preparo de massa

A polpa industrial em forma de folhas foi primeiramente hidratada em água destilada por cerca de 4 horas, em quantidade suficiente para realização de todos os tratamentos determinados. Depois de hidratada, a celulose foi centrifugada para retirada do excesso de água, armazenada em sacos plásticos e acondicionada sob refrigeração para posterior execução dos ensaios.

3.2.2. Ultra-sonificação da polpa

A ultra-sonificação aplicada à polpa foi realizada por meio do aparelho processador modelo VIRSONIC 475, com produção máxima de energia da ordem de 475 Watts. Por sugestão contida no manual do instrumento, o nível ideal de geração de energia para trabalho consistiu em 40% de seu máximo, sendo, portanto, a energia diretamente aplicada na amostra de 190 Watts. Os

ensaios de sonificação foram realizados em duas etapas, sendo elas: sonificação preliminar e sonificação principal.

Etapa I – Sonificação preliminar (tempo, potência) - foram realizados testes preliminares, para avaliar o tempo e a potência de aplicação das vibrações à polpa, condizentes com o melhor desenvolvimento de propriedades do papel.

Para isso, a polpa, na consistência de 1%, foi inicialmente submetida a quatro níveis de potência nominal do aparelho, sendo elas: 1, 3, 4 e 5. Os tempos de exposição da suspensão fibrosa às vibrações foram de 20, 30, 40 e 60 minutos em cada nível de potência aplicada, num total de 16 tratamentos.

A celulose foi, então, previamente desagregada em água por 40.000 rotações em desagregador laboratorial tipo Regmed. Posteriormente, a massa foi transferida para um béquer com capacidade de 2 litros e a consistência foi ajustada em 1%. Procurou-se trabalhar sempre com o volume de massa referente a 1 litro, para que a intensidade de energia (W/cm^3) fosse aplicada na mesma quantidade de amostra, em todas as etapas do experimento. Um agitador magnético foi utilizado para manter a polpa continuamente em movimento a 100 rpm, objetivando uniformizar a sonificação em todos os tratamentos analisados

A haste do transdutor de ondas foi, então, inserida na amostra de modo que apenas 2 cm dela permanecesse submersa na polpa, conforme especificações do próprio aparelho. O conjunto relativo ao béquer, agitador e transdutor foi alocado em uma caixa de madeira, para evitar o excesso de ruído. Um esquema de montagem do ensaio é apresentado na Figura 4.

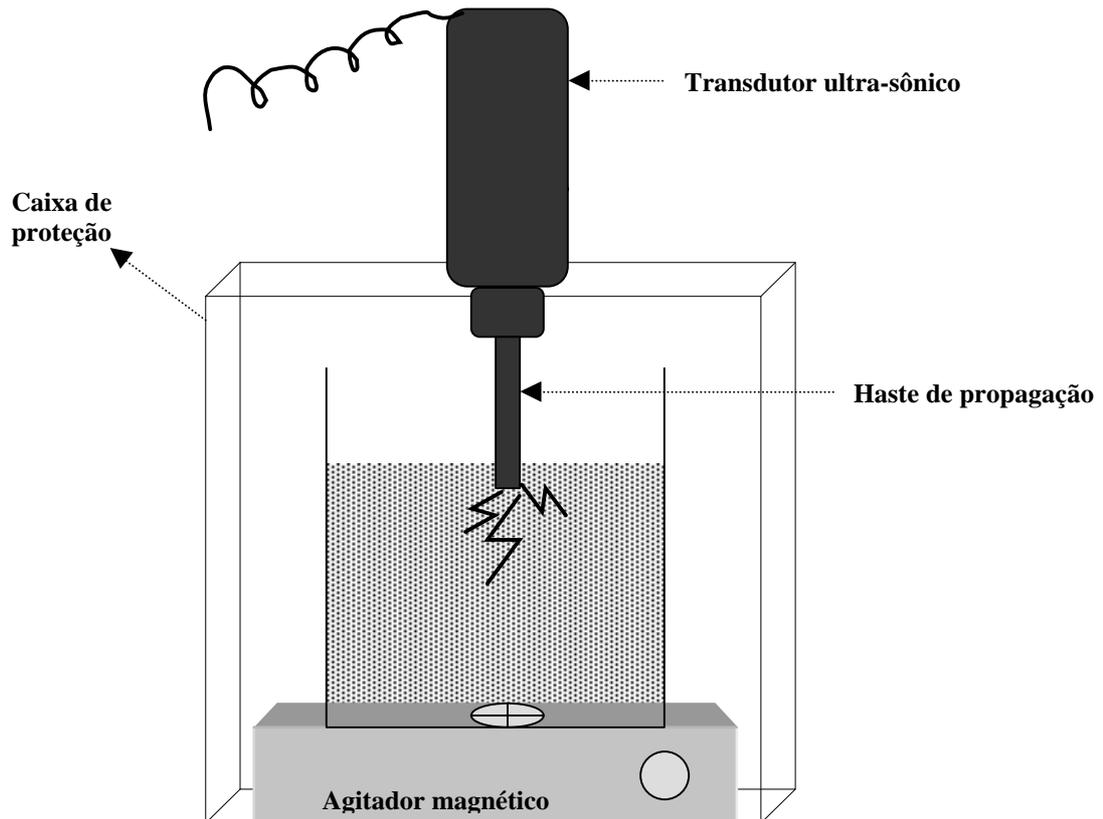


Figura 4- Esquema representando a ultra-sonificação laboratorial da polpa.

De posse dos resultados preliminares, foram avaliadas as propriedades do papel para, então, definir qual a melhor condição de trabalho em relação ao tempo e potência a ser aplicada à polpa. Nessas circunstâncias, a temperatura de massa foi mantida controlada por meio de um termômetro a $50 \pm 2^\circ \text{C}$ e, então, testadas as condições tecnológicas mais eficientes referentes à consistência, e pH. Esta avaliação foi realizada em uma segunda etapa, denominada sonificação principal.

Etapa II – Ultra-sonificação experimental (consistência vs. PH) - o efeito da sonificação por si, foi avaliado em quatro níveis de consistência de massa diferentes, 0,5; 1; 2 e 3%. Em cada uma dessas consistências, foi avaliado o efeito do pH em três níveis: 5, 7 e 8. Os potenciais hidrogeniônicos foram escolhidos de modo a representar as três classes de preparo de massa mais usuais no ambiente industrial, correspondentes a papéis ácidos, neutros e

alcalinos, respectivamente. A temperatura foi mantida constante, durante o tratamento a $50 \pm 2^\circ \text{C}$.

Todo o preparo da suspensão e aplicação do ultra-som seguiu os mesmos critérios e passos da etapa de sonificação preliminar. A consistência foi ajustada, conforme os níveis determinados (0,5; 1; 2; 3%), sempre totalizando um quilograma de massa.

O pH da massa foi corrigido, em cada consistência, com o uso das soluções de 0,1 N de NaOH e 0,5 N de HCl. Após a estabilização do requerido pH, a polpa era sonificada.

3.2.3. Formação e preparo das folhas laboratoriais

As folhas foram formadas em formadora laboratorial do tipo Tappi, com aproximadamente 60 g/m^2 , de acordo com a norma TAPPI 205 sp-95. Cerca de 11 folhas foram formadas e acondicionadas em ambiente climatizado com temperatura de $23 \pm 1^\circ \text{C}$ e umidade relativa do ar de $50 \pm 2\%$, para posterior realização dos testes físico-mecânicos e ópticos.

3.2.4. Propriedades físico-mecânicas do papel

O comportamento físico-mecânico dos papéis, sob condições de tensão e deformação, foi analisado através de uma série de testes com regime uniaxial de tração com aplicações de forças até à ruptura total da amostra.

Os testes foram realizados em equipamento do tipo Instron 4204, o qual permite controlar a taxa de aplicação de força e de deformação. A leitura dos valores das forças aplicadas processou-se através do uso de célula de carga e a determinação das deformações através do deslocamento da barra de tracionamento do referido equipamento. O monitoramento dos testes foi realizado através de um sistema de aquisição de dados computadorizado, o

qual permite o controle automatizado do sistema responsável pela coleta de dados e derivação das propriedades.

Das inter-relações da curva tensão-deformação obtidas pelo aparelho, as seguintes propriedades físicas e mecânicas do papel formado foram analisadas: tensões e deformações ao limite de elasticidade, módulo de elasticidade, tensões e deformações ao ponto de ruptura, índice de tração, energia de deformação - TEA.

As propriedades óticas dos papéis foram determinadas com o auxílio do equipamento ótico do tipo data color E2000 com aquisição de dados computadorizada. Foram analisados o coeficiente de dispersão de luz, opacidade e alvura.

As outras propriedades importantes, que caracterizam o material sob o ponto de vista papelero, foram determinadas conforme se segue. Resistência à passagem de ar, lisura e maciez - utilizando-se o porosímetro de Gurley. Índice de arrebentamento - utilizando-se o equipamento do tipo Mullen. Índice de rasgo - utilizando o equipamento "ellmendorf".

Todas as análises foram realizadas de acordo com as respectivas normas técnicas especificadas abaixo.

TESTES	NORMAS
➤ Gramatura	TAPPI T 410 om-98
➤ Espessura	TAPPI T 411 om-97
➤ Índice de rasgo	TAPPI T 414 om-98
➤ Índice de arrebentamento	TAPPI T 403 om-97
➤ Índice de tração*, Módulo de elasticidade específico, alongamento e energia de deformação	TAPPI T 494 om-96
➤ Alvura **	TAPPI T 452 om-99
➤ Opacidade e coeficiente de dispersão de luz **	TAPPI T 519 om-96
➤ Resistência à passagem de ar	TAPPI T 536 om-96
➤ Maciez Gurley	ABTCP p 35/94
➤ Lisura Gurley	ABTCP p 35/94

** Realizado no aparelho Instron modelo 4204 com sistema computadorizado de aquisição, análise e saída de dados, com distância entre garras de 100 mm, velocidade de teste de 25 mm/minuto e capacidade da célula de carga de 1000 N. Simultaneamente, este teste nos fornece as seguintes informações: força, tensão e deformação ao limite de proporcionalidade, energia de deformação (TEA) e módulo de elasticidade específico.

** Testes realizados no aparelho Datacolor E2000 .

3.2.5. Comparação com o Refino mecânico convencional

Após a sonificação da polpa e análise dos resultados obtidos na Etapa II, o melhor tratamento alcançado foi comparado com o refino mecânico convencional. Portanto, foram fixados parâmetros físico-mecânicos referentes ao valor máximo de índice de tração obtido com a ultra-sonificação. A partir desta referência e com o objetivo de comparação entre a tecnologia de refino sugerida e a convencional, um refino no PFI foi feito com o número de revoluções necessárias para alcançar o índice de tração predefinido pela ultra-sonificação.

O efeito mecânico foi realizado com uma amostra de celulose equivalente a 30g a.s, que foi desagregada a 3000 revoluções em consistência aproximada de 0,8%. Depois de desagregada, a massa foi preparada a uma consistência de 10% e levada para o moinho laboratorial PFI. O número de revoluções empregado no refino foi estimado, em função de um mesmo nível de índice de tração a ser alcançado, e devidamente comparado ao refino alternativo proposto.

Após este estudo comparativo, foi feita ainda a interação da ultra-sonificação com o refino mecânico convencional. Para isto, a ultra-sonificação foi aplicada à polpa antes e após três níveis de refinação convencional no moinho PFI (1000, 2000 e 3000 revoluções).

3.2.6. Análise morfológica e estrutural das fibras e do papel

Feitos os tratamentos nas condições específicas de ultra-sonificação, a polpa foi analisada, qualitativamente, procurando-se observar alterações na morfologia e na estrutura da fibra, decorrentes da ação das vibrações ultrasônicas. Para isso, empregou-se a técnica de microscopia ótica digital e eletrônica de força atômica.

Com o auxílio da microscopia ótica, foram realizadas análises dimensionais das fibras. Foram mensuradas as larguras da fibra, o diâmetro do lúmen e a espessura de parede celular. As polpas foram hidratadas por, no mínimo, 24 horas, sendo, em seguida, submetidas à agitação para completa individualização das fibras. Com auxílio de um vídeo microscópio computadorizado (analisador de imagens), foram mensuradas 100 fibras para cada amostra de polpa.

Determinações em conjunto com o comprimento médio do material fibroso nas amostras e de “coarseness” e o do desprendimento de finos foram feitas, preparando-se as amostras de suspensões da polpa em água deionizada na consistência de 0,001% e dispersante (2,0 % base polpa). A análise foi desenvolvida com o aparelho GALAI CIS-100 e o processamento dos resultados com o software WShape. Para cálculo de comprimento médio das fibras, foram considerados todos os elementos maiores que 0,07 mm e menores que 3,0 mm, enquanto para o dos finos foram considerados todos aqueles com dimensões iguais ou menores que 0,07 mm.

Baseando-se também na microscopia ótica, a estrutura da fibra foi avaliada através de cortes transversais no papel já formado. As amostras de papel foram colocadas em resina epóxi, para posterior montagem de lâminas com cortes de 4 micras de espessura. Por meio de contraste de luz e de corantes adequados, a estrutura da fibra foi devidamente analisada no microscópio ótico.

As amostras de papel, provenientes da polpa sem tratamento e tratadas com ultra-som por 60 minutos, foram submetidas a uma análise mais precisa, utilizando-se um microscópio de força atômica Dimension TM 3000, por varredura exploratória. A amostra foi preparada e analisada nos laboratórios da International Paper NY, segundo normas internas.

3.2.7 Análise química da polpa

A determinação dos açúcares das polpas testadas foi feita por HPLC, em que o preparo e análise das amostras foram feitas de acordo com norma interna do laboratório de celulose e papel da Universidade Federal de Viçosa.

O preparo foi feito em três etapas distintas, sendo na primeira fase a hidrólise ácida, em que os polímeros de celulose são convertidos em monômeros quantificáveis. Na fase seguinte, fez - se a eliminação do sulfato oriundo da hidrólise por adição de hidróxido de bário e posterior centrifugação e filtração. A seguir, a amostra foi concentrada e passada por uma resina, para eliminação de alguns componentes que dificultam a análise.

A separação e quantificação dos açúcares ocorre por mecanismos de troca iônica.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Estudos Preliminares

A insuficiência de dados na literatura foi uma ocorrência limitante, no que diz respeito às comparações de resultados e suas discussões. O fato de ser um estudo novo e recente no País nos dá a certeza de que as teorias e conclusões, aqui apresentadas, são passíveis tanto de aceitações quanto discussões.

Os resultados serão discutidos, tendo como base as teorias que envolvem a ação da tecnologia ultra-sônica em outras aplicações além da teoria que descreve o próprio fator analisado.

Os resultados alcançados com a ultra-sonificação da polpa a 20 kHz apresentaram ganhos significativos nas propriedades físico-mecânicas de um modo geral e serão apresentados nos itens a seguir.

4.2. Etapa I: Ultra-sonificação preliminar - (tempo X potência)

Os resultados mais significantes relativos à primeira fase da ultra-sonificação são apresentados na Tabela 1 (anexo). A partir da avaliação dos testes físicos nos papéis formados, verifica-se que as potências nominais testadas existentes no aparelho (1, 3, 4, 5) permitiram um menor ganho nas propriedades do papel à medida que a escala de potência era aumentada. Um melhor desenvolvimento foi alcançado com a potência 1 existente na escala, ao passo que a potência 5 representou menores incrementos nas propriedades do papel.

Para um melhor entendimento dos resultados, foi necessário avaliar o real significado dos valores existentes na escala do aparelho, que vai de 1 até 10. Com o auxílio de um osciloscópio, foi constatado tratar-se de valores referentes à amplitude da onda. Segundo a teoria física, a amplitude está diretamente e proporcionalmente relacionada à potência aplicada. O valor referente ao número 1 possui uma maior amplitude de onda que o número 5 e, portanto, uma maior potência. Logo, a potência a ser aplicada segue uma escala decrescente, em relação aos valores encontrados no aparelho ultra-sônico.

Em relação ao tempo de aplicação das ondas, quanto maior o tempo de exposição das fibras às vibrações, maior foi o incremento nas propriedades físico-mecânicas do papel. Os resultados podem ser melhor visualizados nas Figuras 5.1 a 5.4, em que o comportamento das características físicas do papel mostra responder positivamente em relação ao tempo de sonificação na suspensão fibrosa e em relação à potência desprendida. As equações de regressão estão em apêndice.

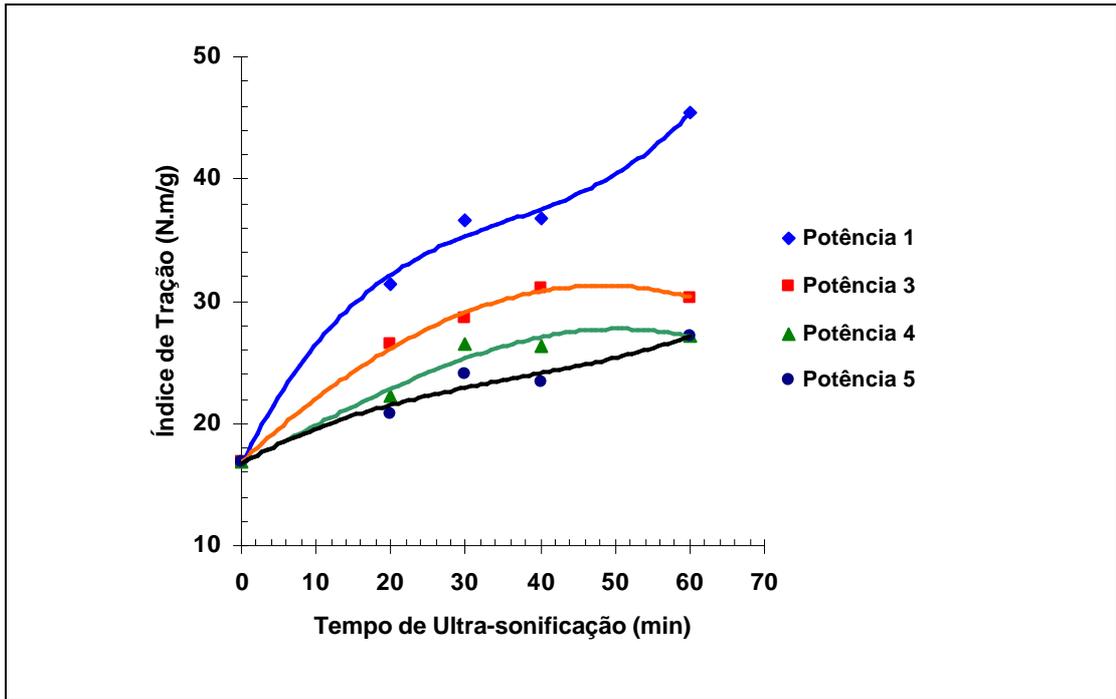


Figura 5.1- Efeitos do tempo de aplicação das ondas ultra-sônicas e da potência nominal em relação ao índice de tração.

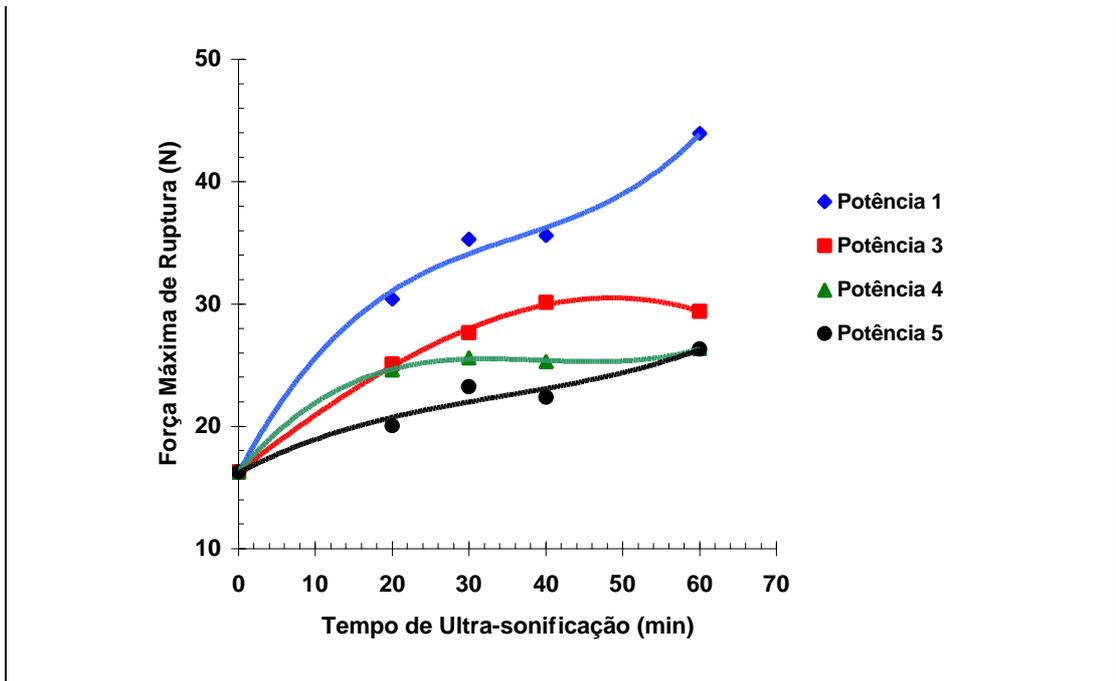


Figura 5.2- Efeitos do tempo de aplicação das ondas ultra-sônicas e da potência nominal em relação à força máxima ruptura.

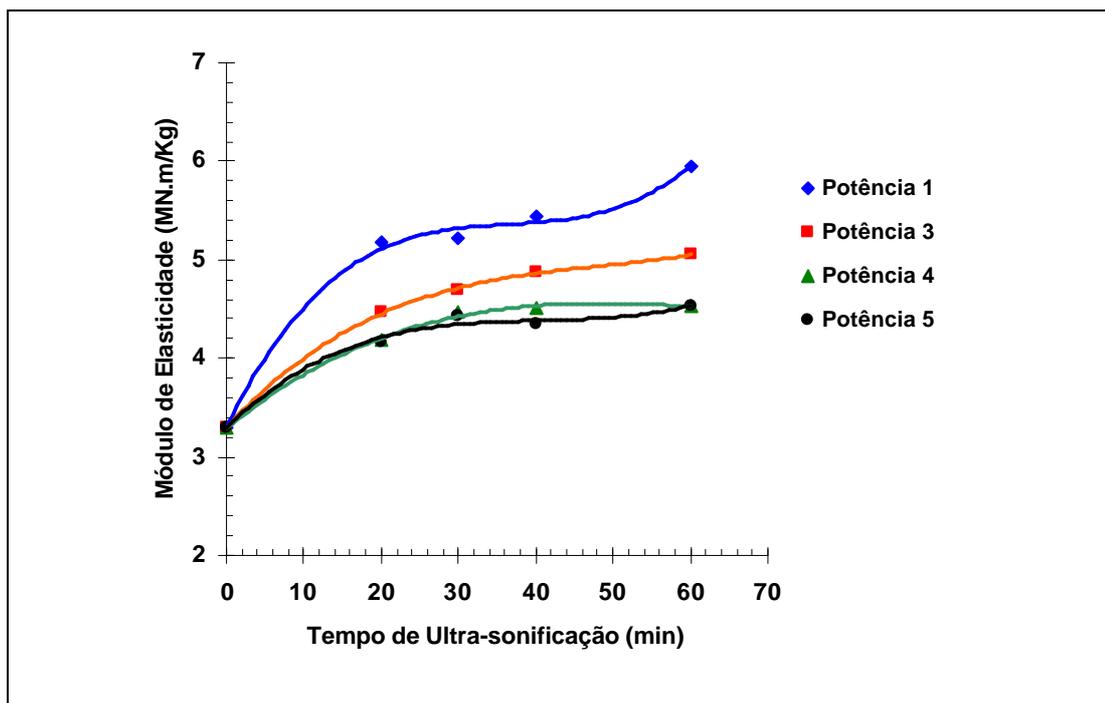


Figura 5.3- Efeitos do tempo de aplicação das ondas ultra-sônicas e da potência nominal em relação ao módulo de elasticidade.

Nestas figuras, são plotados apenas os valores médios encontrados, não sendo objetivo do presente estudo compará-los nesta fase, porém são importantes para avaliação do comportamento dos papéis em relação à amplitude das ondas aplicadas na sonificação e o tempo de exposição a elas. As curvas de tendências foram feitas, utilizando-se regressão, e são claramente conclusivas a respeito da eficiência da sonificação na polpa como agente alternativo de refinação.

No entanto, nesta fase do estudo, o objetivo não é discutir individualmente cada propriedade do papel, mas concentrar tão somente no conceito da existência de uma ação positiva das ondas ultra-sônicas, ao longo dos 60 minutos aplicados. Maiores detalhes referentes a cada propriedade serão tratados na fase II referente à ultra-sonificação principal.

As propriedades do papel que, normalmente, apresentam valores inversamente proporcionais à ação e evolução do refino mecânico convencional, como é o caso de maciez superficial e propriedades óticas, apresentaram tendências semelhantes durante a sonificação da polpa, porém

muito mais brandas e com reduções não significativas à medida que a intensidade do tratamento era aumentada.

Uma atenção especial deve ser dada à maciez do papel (Figura 5.4). Na refinação mecânica, esta característica é perdida com a evolução do refino. Nestes ensaios, houve um acréscimo de maciez superficial, cerca de até 19% em relação à polpa-referência, sendo que, a partir de 30 minutos de aplicação, houve tendência a um decréscimo, embora mantendo-se superior à maciez da polpa virgem inicial. Além disso, esses decréscimos ocorreram em proporções muito menores do que no refino convencional. Em termos práticos, essas diferenças podem ser consideradas não-significativas, ou seja, pode-se considerar que a propriedade de maciez foi preservada. Uma queda acentuada ocorreu à potência máxima do aparelho, após aproximadamente 30 minutos de tratamento, mostrando que a aplicação em níveis muito altos tende a ser prejudicial, tal como no refino mecânico.

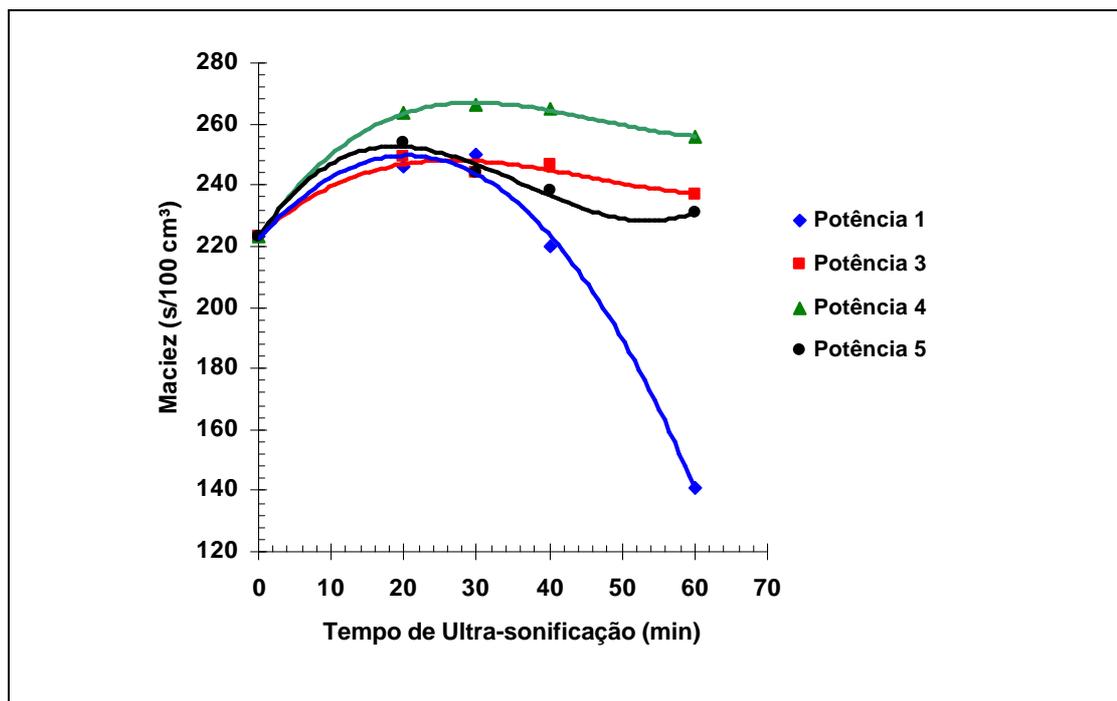


Figura 5.4- Efeitos do tempo de aplicação das ondas ultra-sônicas e da potência nominal em relação à maciez.

Com a análise dos resultados desta fase, estabeleceu-se a condição de trabalho que proporcionou um maior conjunto de ganhos, em relação às propriedades do papel. Uma diferença de resistência, em média 65% entre a

potência mínima e a máxima aplicada, impulsionou para que se trabalhasse na sonificação principal com uma potência nominal de 1.

Apesar de o tempo máximo de tratamento (60 minutos) ter sido aquele que apresentou melhor efeito, o tempo de exposição escolhido foi de 30 minutos. A escolha deve-se ao fato de ter sido este o período em que, além de ter apresentado ganhos substanciais na resistência do papel, a qualidade de maciez apresentou-se com melhor performance.

4.3. Ultra-sonificação experimental – (consistência X pH)

Nesta fase do experimento, foi avaliado os efeitos de consistência e pH na polpa durante a aplicação da ultra-sonificação com condições de tempo e potência selecionadas, anteriormente, na fase I. Ou seja, durante 30 minutos a uma potência nominal do aparelho de 1, o aumento tanto da consistência quanto do pH contribuíram positivamente para a ação das vibrações na polpa celulósica.

No Quadro 2a, em apêndice, são apresentados os resultados das propriedades avaliadas nas condições de pH e consistência. Para uma melhor compreensão e avaliação da aplicação do ultra-som na polpa, foram confeccionados gráficos relacionando as propriedades físico-mecânicas e ópticas do papel, em função da consistência e do pH da polpa.

As propriedades consideradas como de maior importância para o controle de qualidade de papéis serão discutidas individualmente. A partir da análise dos resultados, é possível teorizar um modo de ação e efeito das vibrações nas fibras.

4.3.1. Índice de tração

A resistência à tração é expressa pelo índice de tração e calculada com base na força necessária para causar a ruptura da amostra, em relação à sua

gramatura. Este índice é favorecido, em maior magnitude, pela intensidade de ligações interfibrilares ocorridas durante a formação do papel. A fibrilação externa, tanto quanto o colapso da fibra, contribui para uma melhor formação do papel e desenvolvimento desta propriedade.

Levando em consideração os resultados encontrados para esta propriedade (Quadro 1 a, em anexo), pode-se inferir que o pH tem um pequeno efeito positivo no desenvolvimento deste índice, quando se aplicam vibrações ultra-sônicas. O meio alcalino contém grupos OH^- , o que favorece o processo de inchamento e hidratação das fibras. Este processo é associado ao desfibrilamento interno da fibra, conseqüentemente a um maior volume e maior superfície específica das fibras. Pode-se facilmente associar este fenômeno a uma maior área de ligação interfibrilar e de contato entre as fibras, o que proporciona melhores condições para desenvolvimento de resistência.

Para avaliar mais corretamente o efeito do pH durante a sonificação, foi feita uma análise estatística de identidade de modelos, proposta por LEITE e OLIVEIRA (2000), a fim de comparar o comportamento do pH no decorrer de toda a variação de consistência aplicada. Um teste corriqueiro de média – teste Tukey – não se aplicaria com exatidão, neste caso, pelo fato de não haver um delineamento experimental definido, além de o intuito proposto consistir em comparar o efeito do pH no decorrer do tratamento, como um todo, e não por faixas de consistências isoladas.

A regra de decisão para esta metodologia de análise combina os resultados do teste de F , teste de média T e análise de coeficiente de correlação linear. O procedimento estatístico adotado possibilita testar a identidade entre métodos analíticos e identidade entre qualquer grupo de vetores com dados quantitativos. Foi feito, então, um modelo de regressão referente às médias observadas para cada um dos tratamentos, sendo, assim, correlacionadas cada uma das curvas entre si de acordo com a metodologia estatística proposta. Então, as equações que, segundo o teste de correlação, mostraram-se iguais entre si, puderam ser representadas por uma única equação ajustada, representada pela curva plotada nos respectivos gráficos.

Estatisticamente a 1% de significância, não houve diferença no comportamento do índice de tração entre os potenciais hidrogeniônicos (pH) testados. Foi então possível representar, por uma única curva de regressão, o desenvolvimento desta propriedade para um meio em pH 5,0; 7,0 ou 8,0. A Figura 6 representa o desenvolvimento da tração, em função do pH e da consistência. A curva no gráfico representa a tendência de desenvolvimento da propriedade em relação ao pH do meio nos 4 níveis de consistência adotados, sendo esta única linha significativamente representativa para todas as faixas de pH aplicadas, enquanto os pontos plotados no gráfico correspondem a média dos valores observados.

Quanto ao efeito da consistência da polpa, nos resultados encontrados nota-se (Quadro 2 a e Figura 6) que houve um acréscimo máximo na propriedade em torno de 31%, quando o meio de sonificação foi alterado de 0,5% para 3%, mostrando que o controle de consistência é fundamental em relação à eficiência das vibrações ultra-sônicas. As vibrações ultra-sônicas agiram mais efetivamente em consistências mais altas, favorecendo as ligações entre as fibras, bem como seu inchamento, fatores primordiais para resistência em regime de tração. Em relação à polpa não ultra-sonificada (Quadro 1 a), o ganho máximo de resistência à tração foi de 117% para 3 % de consistência.

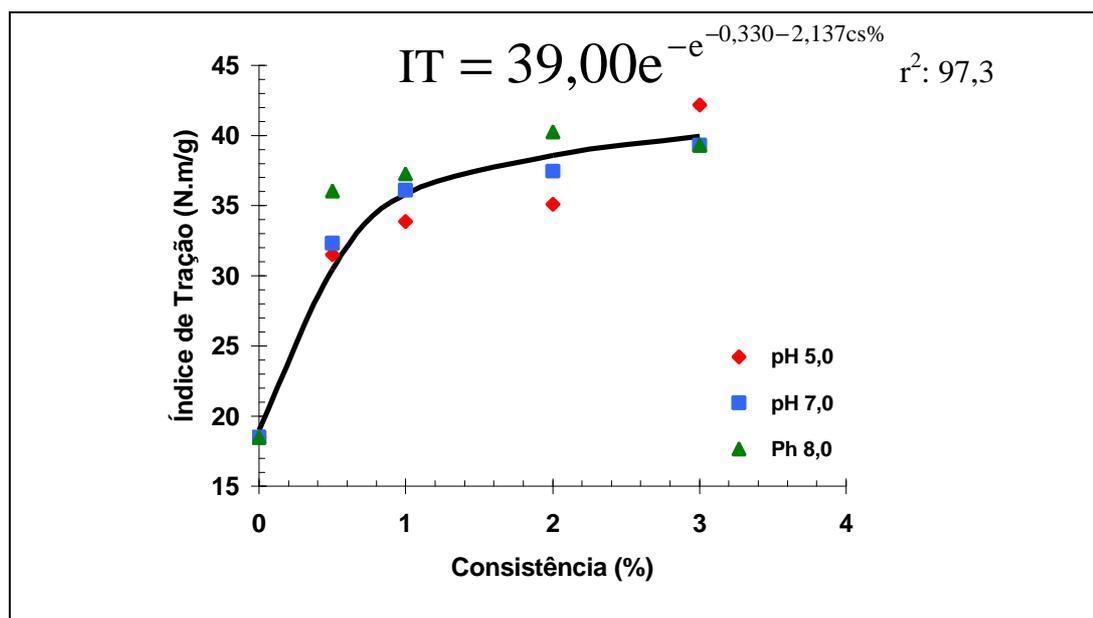


Figura 6- Efeitos do pH e da consistência de ultra-sonificação da polpa sobre o índice de tração.

4.3.2. Módulo de elasticidade específico – MOE

O módulo de elasticidade específico expressa a capacidade de um material em resistir à deformação, quando submetido a um esforço, a cada variação crescente de carga aplicada por unidade de massa específica do material. É derivado da inclinação da seção linear elástica da curva de tensão vs. deformação que, neste estudo, foi obtido em regime de tração. Em outras palavras, maiores valores de módulo de elasticidade específico indicam a capacidade do material em absorver força, sem, contudo, sofrer deformações substanciais, o que expressa o seu potencial de rigidez.

De acordo com PAGE e SETH (1980), os principais fatores que influenciam o módulo de elasticidade do papel, além do número de ligações, é a rigidez das fibras que, no papel formado, elevam o módulo de elasticidade. Fibras mais rígidas alongam menos e, portanto, resistem mais às deformações durante a aplicação de uma força. Já um grande número de ligações possibilita que o papel absorva mais energia, antes de entrar em regime de plasticidade.

Da mesma forma que o índice de tração, as três condições de pH avaliadas não mostraram diferenciações significativas no desenvolvimento do módulo de elasticidade.

A Figura 7 representa o comportamento do módulo de elasticidade, em função do pH e seu desenvolvimento nas quatro consistências aplicadas. Nota-se que a 3% de consistência seu ganho foi máximo, 56% em relação à polpa-referência (Quadro 1a, em apêndice). Porém, vale ressaltar que a maior percentagem de ganho (47%) foi atingida, simplesmente, ao aplicar o ultrassom na polpa a 0,5% consistência. O aumento de consistência de 0,5 a 3 % não gerou ganhos significativos e houve uma tendência de estabilização após o tratamento inicial.

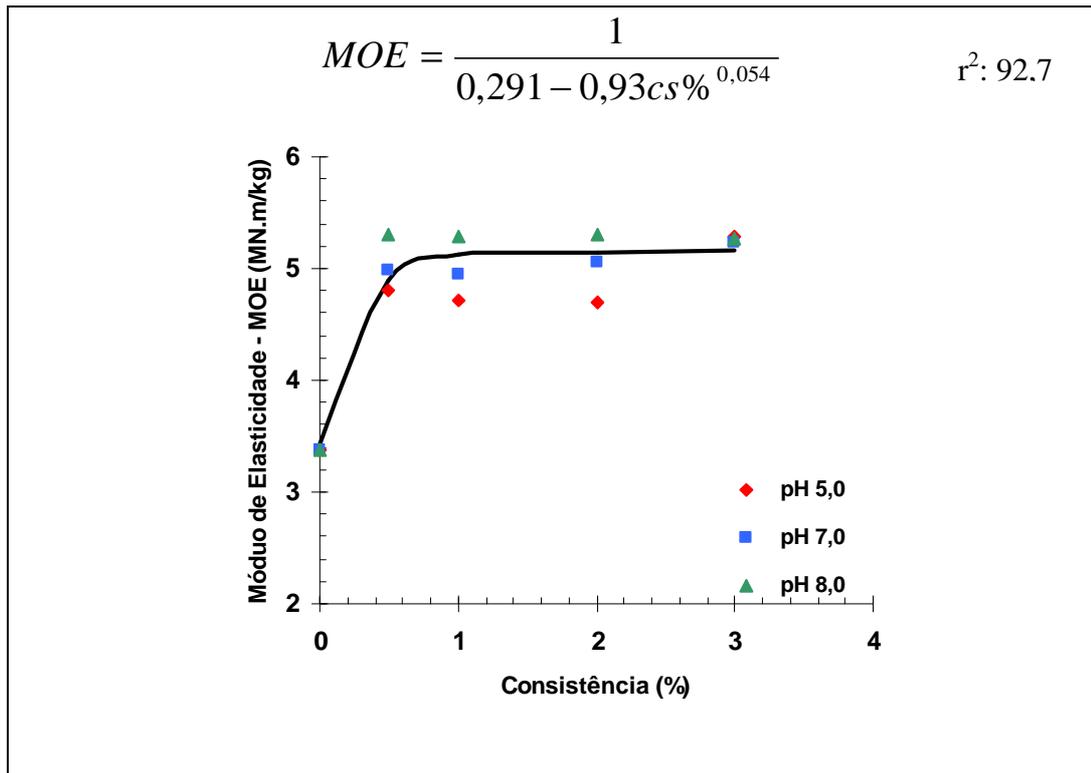


Figura 7- Efeitos do pH e consistência de ultra-sonificação da polpa no módulo de elasticidade.

Esta certa estabilização no módulo de elasticidade, logo no princípio do tratamento, sugere que as modificações estruturais na fibra não são tão pronunciadas a ponto de tornar a estrutura do papel mais rígida, ou seja, o aumento na flexibilidade das fibras e a intensidade de ligações entre elas é pouco articulado neste ensaio. Se fossem aplicadas ondas com frequências maiores e com mais potência, talvez fossem obtidas melhores respostas nestas características. No entanto, o aparelho utilizado não possibilitou esta alternativa.

4.3.3. Índice de rasgo

A resistência ao rasgo é, por definição, o trabalho executado por um pêndulo, necessário para rasgar um conjunto de folhas após um corte inicial, previamente realizado nas amostras. A força necessária para rasgar a amostra,

sob condição de teste, é obtida na divisão do valor do trabalho executado pela distância total do rasgo na qual a força é aplicada. Neste estudo, a resistência ao rasgo é expressa na forma de índice de rasgo, o qual é o resultado da divisão da força média necessária para rasgar uma folha pela gramatura da amostra.

O comprimento de fibra é uma característica importante no desenvolvimento de resistência ao rasgo. A resistência individual das fibras, relacionada à espessura de parede celular, também mostra-se atenuante no desenvolvimento de resistência ao rasgo, sendo que estas características são mais significativas em fibras longas. Propriedades que dependem da resistência das fibras, tal como a resistência ao rasgo, são favorecidas por fibras mais rígidas com uma maior espessura de parede e um menor diâmetro de lúmen (CARVALHO et al., 1998).

Quando à integridade física e morfológica das fibras é comprometida pelo refino, a resistência ao rasgo em fibras longas também é. Ao contrário do que acontece com fibras curtas, que têm no refino uma possibilidade de aumentar as ligações interfibrilares e, assim, adquirir maior resistência no produto final devido a este fator.

A Figura 8 apresenta o comportamento do índice de rasgo, quando a polpa foi submetida aos diferentes níveis de pH e consistências. Mais uma vez, o pH não mostrou ser um diferencial estatisticamente significativo, assim como uma única curva de tendência pôde ser obtida para representar a ação dos três níveis testados.

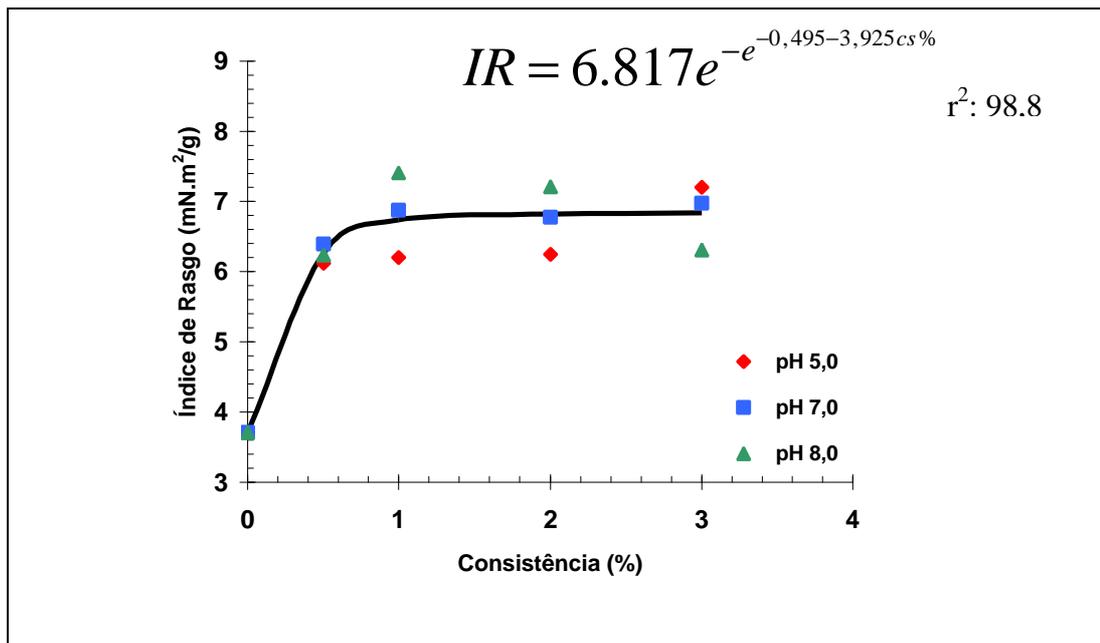


Figura 8- Efeitos do pH e da consistência de ultra-sonificação da polpa no índice de rasgo.

A tendência de estabilização é também proeminente no gráfico, em consistências superiores a 0,5% com 30 min. de soficação. Porém, os valores médios encontrados na ultra-sonificação preliminar apontam para uma tendência de queda, caso a ultra-sonificação seja prolongada além dos 60 minutos. Esta mesma propensão à perda acontece no refino mecânico convencional em excesso, visto que a resistência da fibra passa a ser comprometida.

Logo, percebe-se que a ação do ultra-som com 30 minutos não foi suficiente para causar maiores desestruturações na morfologia das filbras. O ganho de resistência no papel pode ter sido promovido pelo aumento de superfícies de ligações entre as fibras.

Nota-se também que a consistência não influenciou a ação das vibrações, quando se considerou a integridade física da fibra; Este fato foi igualmente observado no item anterior, quando se avaliou o módulo de elasticidade, o que sugere que as ligações entre as fibras estão sendo favorecidas sem um aparente ataque estrutural nas fibras.

4.3.4. Maciez superficial

A maciez superficial constitui uma propriedade importante para categoria de papéis do tipo tissue, em que o principal objetivo de utilização corresponde a uma gama de papéis de uso higiênico.

Esta categoria papelreira não utiliza o refino, para que haja ganho em resistência física ou mecânica, visto que um efeito contrário na maciez e absorção se faz eminente ao produto final. O artifício geralmente utilizado é a adição de agentes de resistência a úmido além de outros aditivos para que, com a maciez e volume específico preservados, o papel ainda possua resistência adequada ao uso.

Com a utilização de ondas ultra-sônicas, verificou-se a ocorrência de um pequeno acréscimo na maciez superficial do papel, tendo, na continuidade do tratamento em condições de pH e consistência, um posterior decréscimo. A preservação da maciez, com um concomitante ganho em propriedades físicas da ordem de aproximadamente 55%, é um fato animador para a implementação desta tecnologia, principalmente para o segmento de papéis de baixa gramatura para fins sanitários e de higiene.

A Figura 9 confirma, com tendências mais sutis, os resultados alcançados na ultra-sonificação preliminar. A elevação da consistência até 1% trouxe ganhos de 7% em maciez, preservando as propriedades físicas dos papéis no decorrer do tratamento. O pH da massa não implicou em alterações estatisticamente diferenciadas, proporcionando igual ação das vibrações ultra-sônicas sobre as fibras, em qualquer faixa testada. Do ponto de vista prático, o incremento não foi substancial, porém existe uma possível tendência de se elevar ainda mais os ganhos em resistência físico-mecânica com o auxílio de transdutores mais potentes, possibilitando, assim, induzir um ganho de maciez mais elevado.

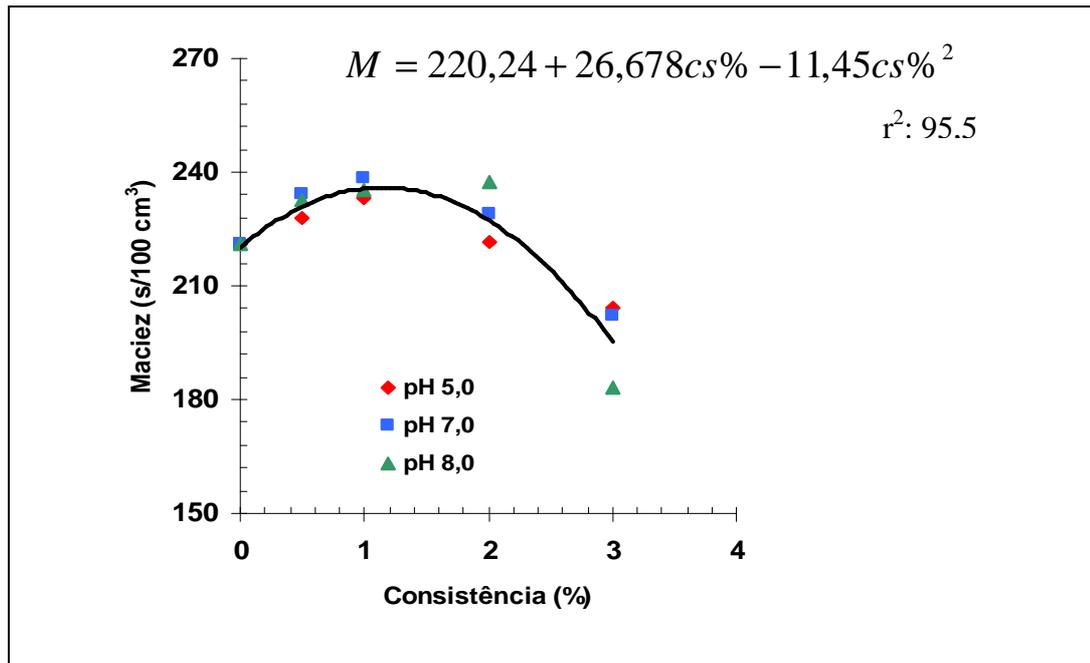


Figura 9- Efeitos do pH e da consistência de ultra-sonificação da polpa na maciez superficial.

4.3.5. Coeficiente de dispersão de luz

A estrutura do papel possui vários elementos, que formam interfaces entre si e com o ar. Devido a este fato, a luz incidente é refletida, dispersa e absorvida. Estes fenômenos de reflexão, dispersão e absorção são responsáveis pelas propriedades ópticas do papel. Propriedades que envolvem a dispersão de luz estão intimamente relacionadas e podem interagir, como é o caso da opacidade que é dependente, segundo a teoria de Kubelka e Munk, dos coeficientes de dispersão de luz e da absorção de luz.

Resumidamente, pode-se dizer que estas propriedades variam de acordo com o número de superfícies ópticas de refração e de dispersão da luz. Quanto mais superfícies para refração e dispersão existirem no papel, menor será a quantidade de luz transmitida ao lado oposto, e maior será a opacidade.

Quanto maior número de fibras, espaços vazios e partículas existentes na estrutura do papel, mais intenso será o fenômeno de refração, pois, a luz é obrigada a atravessar mais interfaces fibra-partícula-ar. Neste caso, maior será

a área superficial interna da estrutura da folha de papel favorecendo a dispersão, o que aumenta a opacidade e o coeficiente de dispersão de Luz.

Não houve diferença estatística entre os resultados alcançados para o coeficiente de dispersão de luz referentes ao pH de tratamento da polpa. Uma única curva, apresentada na Figura 10, pode retratar esta tendência em função da consistência de trabalho.

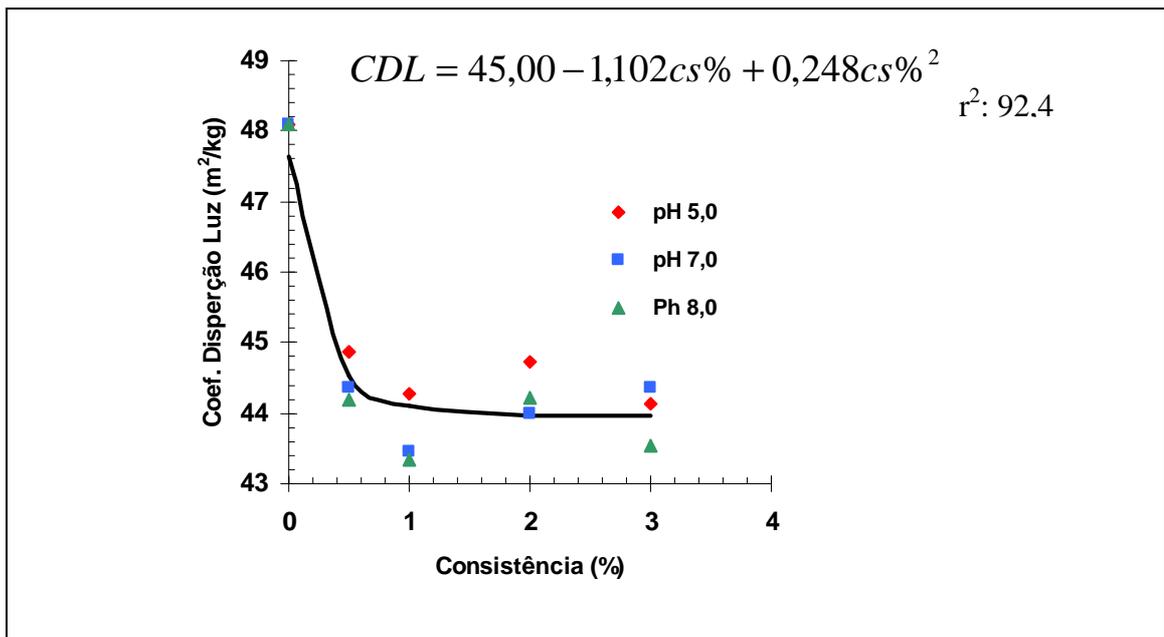


Figura 10 - Efeitos do pH e da consistência de ultra-sonificação da polpa no coef. dispersão de luz.

Ao aplicar ondas ultra-sônicas na polpa estudada, verificou-se uma redução de 10% do valor inicial no coeficiente de dispersão de luz. Isto indica que pode ter havido tanto uma melhor conformação das fibras na formação da folha quanto uma melhor ligação entre elas, o que diminuiu os espaços vazios, tornando o meio mais homogêneo, reduzindo o coeficiente de dispersão de luz e a opacidade.

4.4. Teor de carboidratos

A redução no teor de carboidratos e na viscosidade da polpa permite uma analogia, em relação às propriedades finais da polpa. Os efeitos mais importantes na degradação dos carboidratos é o decréscimo no teor de hemiceluloses e na viscosidade da polpa, devido à quebra de suas cadeias poliméricas. Isto não implica dizer que estes dois fatores estão diretamente relacionados. Um alto grau de polimerização das cadeias de carboidratos não recai, necessariamente, em propriedades físicas do papel elevadas. Uma polpa com alta viscosidade pode ter baixa resistência devido a um baixo teor de hemicelulose.

As hemiceluloses são responsáveis por diversas propriedades na pasta celulósica, contribuem para o intumescimento, a mobilidade interna e o aumento de flexibilidade das fibras, além de ser responsável pela resistência da polpa em virtude de sua facilidade em promover ligações entre as fibras no processo de formação do papel.

Para verificar possíveis mudanças no teor de açúcares da polpa tratada, já que a tecnologia ultra-sônica pode acarretar modificações químicas do meio, foram analisadas, por cromatografia líquida de alta resolução, amostras submetidas a tratamentos ultra-sônicos extremos. A polpa tratada, preliminarmente, a 60 minutos foi comparada com a polpa virgem sem tratamento.

Os resultados apresentados no Quadro 1 não mostram alterações entre estes dois níveis de tratamento. Um resultado similar sem maiores detalhes foi encontrado por LAINE (1977). Ao submeter a polpa Kraft de *Picea mariana* à ultra-sonificação por 3 horas em consistência de 2%, não foram observadas variações significativas no teor de açúcares da polpa.

Quadro 1 – Teor de carboidratos (%) antes e após a ultra-sonificação

	GLUCANA	XILANA	MANANA	GALACTANA	TOTAL
	%				
Sem ultra-som	78,90	13,70	0,3	0,5	93,40
60 min. Ultra-som	78,83	13,83	0,3	0,5	93,46

A capacidade de se produzir peróxido de hidrogênio devido à ação de vibrações ultra-sônicas na água parece não ser tão intensa, no presente estudo, a ponto de causar oxidações nos grupos de carboidratos.

4.5. Morfologia e estrutura das fibras

Vários estudos têm sido desenvolvidos com o objetivo de obter uma melhor compreensão sobre as relações entre as características das fibras e propriedades mais específicas da celulose e do papel.

As propriedades do papel sofrem influência direta das características morfológicas das fibras, principalmente de sua resistência individual, de comprimento e coarseness. Estas características são responsáveis pela flexibilidade e facilidade que as fibras terão em se conformabilizar, que, por sua vez, desempenham um papel essencial na capacidade de ligações entre as fibras consideradas fundamentais para uma boa formação e resistência do papel.

Os parâmetros anatômicos como as dimensões de fibras, vasos, parênquima, número de fibras por grama e coarseness são os mais utilizados na avaliação da qualidade da madeira para produção de celulose e papel. Eles estão relacionados às propriedades físico-mecânicas e às características superficiais do produto final. É justamente o conhecimento das correlações entre estes parâmetros, assim como as das variáveis que os afetam, que deve

ser levado em consideração para uma correta interpretação das variações, que ocorrem no papel e na polpa durante a ultra-sonificação.

4.5.1. Análise dimensional das fibras

Tratamentos que aumentam o grau de entrelaçamento e colapsamento das fibras, aumentam a extensão das ligações entre elas e implicam uma melhor formação da folha, além de fornecer uma melhor resistência ao papel. As características das fibras, que conferem uma boa formação do papel, permitem também uma melhor drenagem, resistência e menor consumo de vapor, durante a secagem, e estão também associadas à morfologia e às características dimensionais das fibras.

Características como o comprimento e a espessura de parede são as que mais contribuem para as interações interfibrilares. Polpas com características de menores espessuras de paredes celulares e maior diâmetro de lúmen das fibras, sugerem maior potencial de colapsamento e menor potencial para drenagem em máquina de celulose e papel.

Dentre as características morfológicas da fibra, a espessura da parede celular deve ser considerada como de fundamental importância na conformação entre elas, durante a formação da folha de papel. Elas influenciam, diretamente, a flexibilidade e capacidade de colapsamento da fibra; uma espessura de parede alta pode reduzir a capacidade de colapsamento, o que influenciará as propriedades físicas do papel, podendo reduzir as resistências à tração e ao arrebentamento.

Geralmente, fibras com maiores espessuras de parede e menores diâmetros de lúmen apresentam baixa flexibilidade, quando comparadas com as fibras de paredes menos espessas e diâmetro de lúmen maior. No entanto, em certas condições de processo, a maior superfície específica, devido ao maior volume da fibra, pode acarretar melhor conformação durante a formação da folha de papel e maior rigidez.

No presente estudo, os tratamentos aplicados às fibras causaram um aumento na espessura de parede e conseqüentemente uma redução no diâmetro do lúmem (Quadro 2).

Este aumento na espessura de parede leva a inferir que houve uma certa desestruturação interna entre as diversas camadas das paredes, que compõem a estrutura fibrilar, facilitando, conseqüentemente, o inchamento da fibra. Já a redução do diâmetro do lúmem é uma conseqüência direta da expansão da parede celular, em que a diferença entre as duas dimensões são proporcionais.

Uma hipótese possível é que esta desestruturação pode ter sido ocasionada pelo rompimento das ligações hidrogênio, que mantêm as fibrilas de celulose e, ou hemicelulose ligadas umas às outras, devido, principalmente, à ação direta das ondas ultra-sônicas, o que ocasionou maior mobilidade de água dentro da região amorfa e possibilitou maiores ligações entre as moléculas e um posterior inchamento. A ação direta das ondas é aqui tratada como sendo devida às zonas de baixa e alta pressão no meio, onde as vibrações propagam.

Além da ação direta das vibrações mecânicas sobre as fibras, o deslocamento estrutural e o rompimento de ligações nas estruturas podem ser acarretados, indiretamente, pela cavitação no meio. A implosão das microbolhas gera uma pressão capaz de deslocar as paredes e romper ligações de hidrogênio, tanto das moléculas de água quanto da estrutura da fibra celulósica. Assim, os grupos reativos formados estarão aptos a se ligarem, levando a um inchamento da fibra até que, na formação do papel, a água seja drenada e as ligações entre as microfibrilas se refaçam.

A elevação da consistência de ultra-sonificação de 0,5% para 3% causou menores alterações dimensionais na espessura de parede celular. O maior efeito ocorreu a 0,5% de consistência. Um dos fatores que afetam a atividade de cavitação é a viscosidade do meio. Em geral, os meios mais viscosos sofrem menos cavitação. Portanto, pode-se interpretar que uma suspensão com maior consistência deve sofrer um menor efeito da cavitação, o que aparentemente compromete o inchamento das fibras, ao passo que, no

caso de uma suspensão com viscosidade mais baixa, o efeito indireto das ondas sobre as fibras parece ser, neste aspecto, mais eficiente.

Quadro 2 – Análise dimensional de fibras: espessura de parede, diâmetro da fibra e diâmetro de lúmen

Amostra		Espessura de parede (μm)	Diâmetro da fibra (μm)	Diâmetro de lúmen (μm)
Sem ultra-som		5,50	15,5	10,00
30 min. Ultra-som	0,5 % consistência	5,87	15,55	9,68
	1 % consistência	5,80	15,55	9,72
	3 % consistência	5,56	15,57	10,03

4.5.2. Análise da polpa

Tradicionalmente, relaciona-se a resistência física do papel ao comprimento e ao coarseness de suas fibras. Para comprimento de fibras, é fácil relacioná-los: as fibras mais longas permitem um maior número de pontos de contato, o que atribui maior resistência à folha de papel. Já coarseness, implica em densidade linear expressa em massa. Fibras com maior coarseness ocasionam uma maior massa em um mesmo comprimento, sendo, geralmente, atribuído às paredes celulares mais espessas. Fibras com esta característica de parede apresentam maior dificuldade em dobrar-se umas sobre as outras, reduzindo os pontos de contato entre elas, refletindo-se nas propriedades física e mecânica do papel (MANFREDI, 1998).

Coarseness é uma variável que deriva do número de fibras por grama, do comprimento e da espessura de parede da fibra. Esta propriedade pode ser de fácil correlação com a consolidação física do papel, já que uma boa formação da folha depende do número de ligações entre as fibras, além de ser diretamente proporcional ao número de fibras por unidade de massa. Sendo assim, é menos complicado associar todas as características em um mesmo modelo de correlação.

Definindo melhor certas expressões usadas, tem-se uma característica de difícil entendimento, o coarseness. Esta característica, definida como uma quantidade em massa de fibra por unidade de comprimento, exerce influência na uniformidade da folha de papel através do número de contatos por fibra, tamanho dos flocos e mobilidade da massa durante a formação. Uma alteração no valor do coarseness influencia, significativamente, várias propriedades da polpa celulósica como a drenagem, resistência a úmido, propriedades estruturais e mecânicas. Este parâmetro é dependente do diâmetro, da espessura de parede e da densidade do material da fibra. Portanto, o aumento dessas dimensões deve provocar um maior peso por unidade de comprimento de fibras, ou seja, maior coarseness.

CARVALHO E MARTINS (1997) procederam à remoção total dos finos e relataram que existe um impacto notável, relativamente às propriedades finais do papel, diminuindo acentuadamente o rasgo, tração, arrebentamento, bem como a resistência à passagem de ar.

Finos são definidos como sendo toda a fração de fibras, que ficam retidas na malha de 200 mesh. Devido ao seu tamanho, possuem grande superfície específica, o que auxilia a ligação entre as fibras e na adsorção de cargas e aditivos. Entretanto, é um empecilho tanto à eficiência de drenagem da máquina de papel quanto à recirculação da água branca.

A contribuição dos finos, mesmo quando em pequena quantidade, indicam o importante papel desta fração, associado aos diferentes estados de flexibilidade e colapsabilidade das fibras. É justamente por esta razão que a quantificação desta fração e de outras características associadas à fibra deve ser a mais precisa possível. Estes parâmetros relacionados à qualidade da polpa são apresentados no Quadro 3. As análises foram feitas, apenas, com amostras de polpa em pH 8 devido ao fato de ser um pH que, mesmo sendo estatisticamente igual aos demais testados, em geral apresenta maior susceptibilidade ao refino.

Quadro 3 – Análise da polpa: coarseness, nº fibras/g; comprimento médio do material fibroso, teor de finos.

Amostra	Coarseness (mg/100m)	Nº de fibras/g (milhões)	Comp. médio (mm)	Teor de finos (%)
Sem ultra-som	6,03	19,97	0,72	9,15
0.5% pH 8	6,99	20,26	0,71	9,66
1% pH 8	6,79	20,83	0,71	9,94
3% pH 8	6,16	22,96	0,71	10,59

O comprimento médio das fibras não foi alterado, demonstrando que, no decorrer da ultra-sonificação, a ação das ondas tanto da forma direta quanto indireta não agem tão intensamente a ponto de causar quebra de fibras. No entanto, observa-se a geração de finos no decorrer da ultra-sonificação. Nota-se também que o teor de finos foi, gradualmente, aumentando à medida que a consistência da polpa foi elevada para 3%.

O teor de finos está relacionado ao refino mecânico convencional com o desprendimento de fibrilas em decorrência da fibrilação externa. Portanto, aliando-se ao fato de que, neste estudo, todas as propriedades físico-mecânicas dependentes da ligação interfibras foram favorecidas, pode-se sugerir que a ação do ultra-som influencia também a fibrilação externa na fibra, causando posterior arrancamento dessas fibrilas e não apenas no rompimento de ligações internas.

O fato de um maior teor de finos, assim como as propriedades testadas em regime de tração, ter sido favorecido a 3% de consistência, indica que a ação direta do ultra-som sobre as fibras favorece mais intensamente a fibrilação externa. Resultados semelhantes foram encontrados por Jayme e Rosenfeld e por Levin, citados por LAINE e GORING. (1977).

A cavitação em baixa consistência, levando a uma maior fibrilação interna e inchamento das fibras, deve induzir e expor as fibrilas externamente com posterior, porém menor, desprendimento, já que houve um pequeno aumento no teor de finos.

Para um desprendimento dessas fibrilas devido a ação da cavitação, sugere-se uma teoria simplificada esquematizada na Figura 11. As

fibrilas já expostas superficialmente, porém ainda unidas à fibra, irão formar pequenas cavidades ou imperfeições em sua superfície original. Da mesma forma como a cavitação age na limpeza de materiais, onde as microbolhas atingirão esses pequenos interstícios, estas cavidades nas fibras estarão igualmente sujeitas à tal ação. Assim, o colapso das bolhas surgidas nos orifícios gerará um choque, que auxiliará no desprendimento das fibrilas.

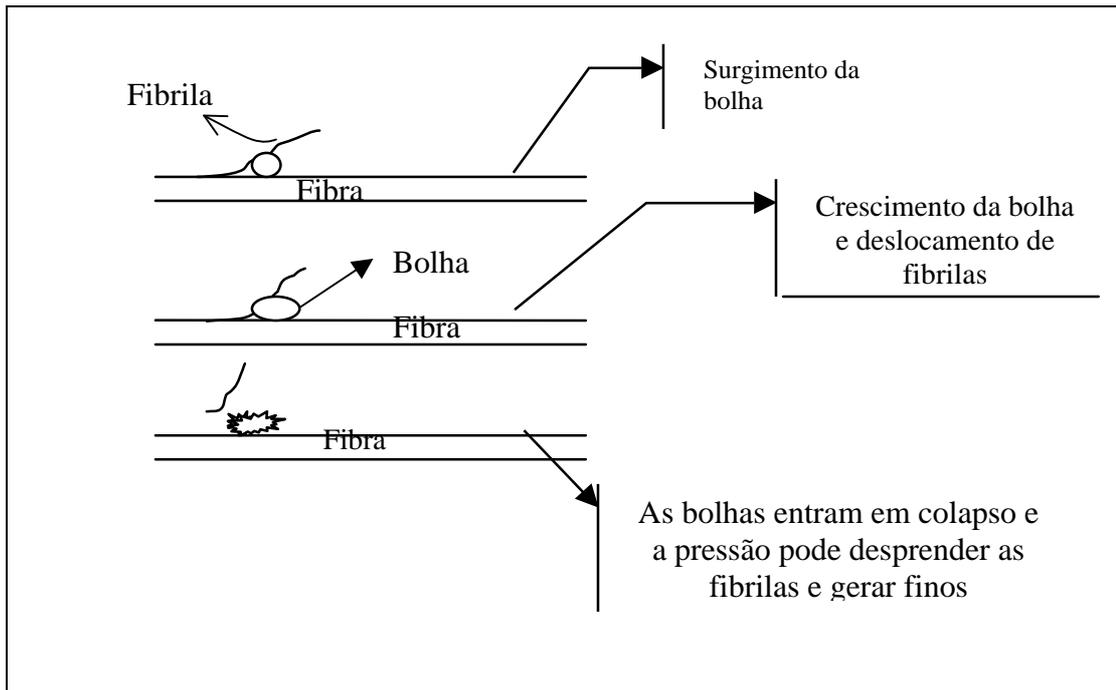


Figura 11- Atuação da cavitação no desprendimento de fibrilas.

4.5.3. Análise microscópica

Na análise microscópica dos papéis formados, estudaram-se as ações do ultra-som na estrutura das fibras. Procurou-se analisar os tratamentos extremos, ou seja, polpa sem aplicação do ultra-som e submetida por 60 minutos à ação das ondas ultra-sônicas, a fim de observar melhor alguma possível alteração. Com auxílio de um micrótomo, o papel foi cortado a uma espessura de 4 micras de modo a obter cortes transversais das fibras passíveis de identificação das camadas estruturais.

Procurando diferenciar as paredes, usou-se, como artifício, apenas um contraste de luz no próprio microscópio, ao passo que na análise superficial para verificar a existência de fibrilação externa usou-se a toluidina como corante.

A Figura 12 representa uma folha de papel cuja polpa foi ultrasonificada por 60 minutos em consistência de massa de 3%. É possível notar a fibrilação externa ao redor das fibras.



Figura 12- Corte transversal do papel ultrasonificado a 3% consistência por 60 minutos.

Na consistência de 0,5%, foi possível verificar uma desestruturação e deslocamento interno das paredes (Figura 13), ao passo que em consistências maiores não se observa tão distintamente. As zonas mais escuras no interior da fibra correspondem a um possível deslocamento entre as paredes da fibra, mais visível devido ao contraste de luz. IWASKI et. al (1962) relatam que o deslocamento da camada S2 e S1, promovendo a penetração de água nas regiões amorfas da fibra, é um das etapas de desestruturação interna que provoca uma maior flexibilidade.

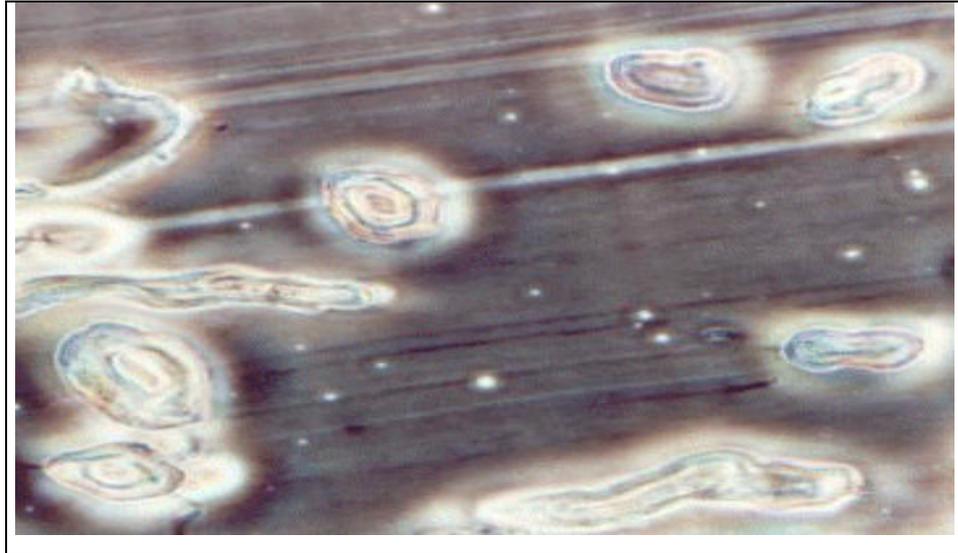


Figura 13- Corte transversal do papel ultrasonificado a 0,5 % consistência por 60 minutos.

Já na microscopia de força atômica pode-se observar, com mais precisão, a ação da ultra-sonificação na superfície das fibras.

As Figuras 14 e 15 representam as imagens de fase adquiridas por meio de varredura exploratória nos tratamentos experimentais extremos, correspondendo a folhas formadas em laboratório na polpa não ultrasonificada e ultrasonificada por 60 minutos, respectivamente.

Na Figura 14, observa-se que na superfície das fibras sem a ação do ultra-som, as fibrilas estão bem arranjadas, com alinhamentos **de** tendências. Durante a análise, a haste que varre a amostra correu livremente sobre o corpo de prova. O grau de fase necessário para obtenção das imagens variou de $63,0^\circ$ até $99,3^\circ$. Nota-se que não há alteração superficial.

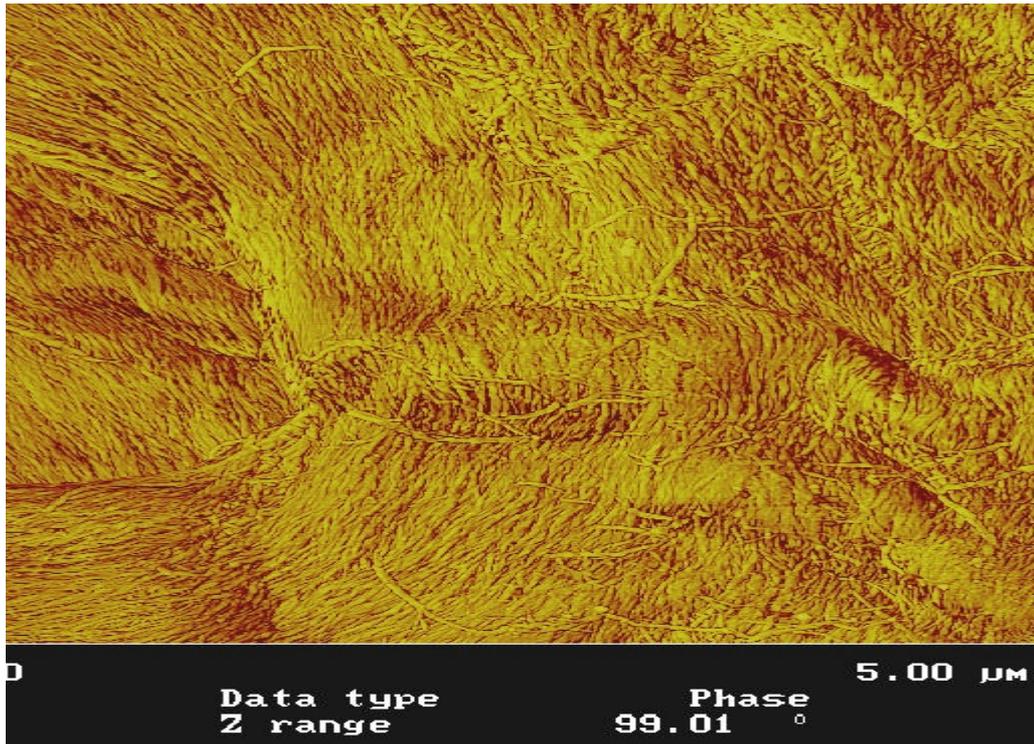


Figura 14: Fibra sem tratamento ultra-sônico.

A Figura 15 apresenta a imagem superficial de uma fibra, que foi tratada durante 60 minutos com ondas ultra-sônicas. Ao contrário da imagem anterior, nota-se que as fibrilas estão bem ouriçadas.

Durante a análise, a haste passou a arranhar a amostra constantemente, necessitando de um maior grau de fase para percorrer o corpo de prova, de 120° a 170°. Um maior grau mostra que a agulha teve uma maior oscilação, uma maneira indireta de visualizar e quantificar o relevo da amostra.

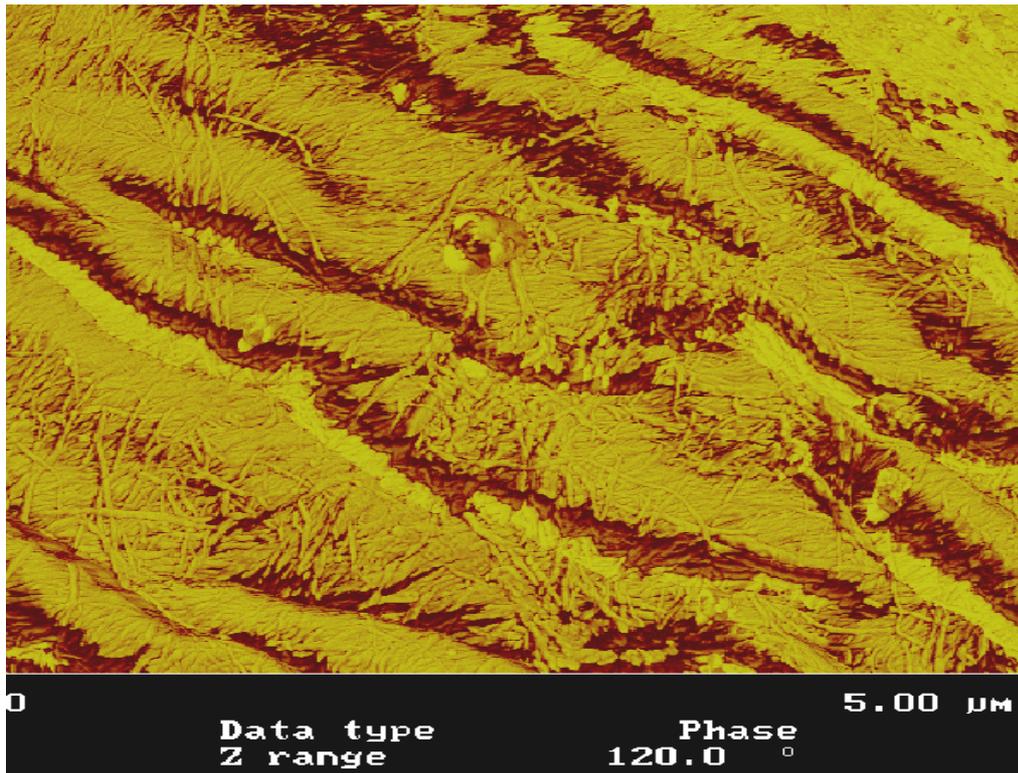


Figura 15: Fibra com 60 minutos de tratamento ultra-sônico.

As propriedades físico-mecânicas deste papel, como visto anteriormente, são mais pronunciadas. Uma maior exposição das microfibrilas é comprovada, mostrando que a fibrilação externa ocorre sem maiores danos estruturais na fibra. Isto pode, dependendo do grau de ação das ondas, auxiliar tanto as propriedades que dependem da resistência intrínseca da fibra quanto aquelas que dependem mais das ligações entre elas.

Observando estas figuras, verifica-se um maior volume da fibra como um todo, podendo ser esta uma explicação para um maior volume específico do papel e para a preservação da maciez.

4.6. Efeitos do ultra-som – teoria proposta

Após a análise dos resultados envolvendo desde a estrutura da fibra até a qualidade e propriedade do papel formado, é possível elucidar um possível modo de ação das vibrações ultra-sônicas sobre a polpa celulósica.

Sabe-se que o efeito das ondas de alta frequência causam reações, tais como o rompimento de ligações químicas pela ação direta da ressonância e vibração das ondas e, indiretamente, pelo choque de alta pressão causado pela cavitação. Assim, os resultados indicam que estes dois fenômenos são os principais responsáveis pelas alterações nas propriedades da polpa.

As alterações nas propriedades físico-mecânicas do papel comportaram-se de maneira similar, quando submetidas ao refino mecânico convencional. As propriedades que dependem tanto da fibrilação interna, da colapsabilidade e flexibilidade da fibra quanto da fibrilação externa, obtiveram tendências similares àquelas do refino convencional. Em vista disso, a irradiação ultra-sônica deve agir de modo a quebrar as ligações hidrogênio na região amorfa da fibra, permitindo o acesso, bem como acelerando a penetração das moléculas de água nesta região. Esta facilidade de acesso torna as fibrilas de hemicelulose mais hidrofílicas, ligando-se rapidamente à água e promovendo o inchamento da fibra. A formação de íons reativos em virtude da decomposição da água em OH^- e H^+ , interagindo com os grupos OH, resultante da quebra das ligações fibrilares, intensifica ainda mais o inchamento da fibra.

Devido à força interna de inchamento e ao efeito da cavitação e vibração agindo externamente na fibra, as superfícies ficam mais expostas, ocorrendo também fibrilações externas.

Os resultados indicam que, durante o refino com ultra-som, os meios em altas consistências são mais eficazes no desenvolvimento das propriedades do papel, que dependem em sua maior parte da maior fibrilação externa. O fato do efeito da cavitação ser menos expressivo, nestas condições, leva a crer que a vibração mecânica é responsável por estas modificações. A fibra é passível de entrar em regime de tensão e compressão, devido às zonas de alta e baixa pressão ocasionadas na suspensão. Este fenômeno causa uma maior

desestruturação nas camadas mais externas da fibra e é denominado efeito de ação direta. Já a desestruturação interna e quebra de ligações originam-se pela ação da cavitação em meios de consistência mais baixa, sendo, então, forças que operam indiretamente na fibra.

Pode-se, portanto, sugerir que o refino da celulose com vibrações ultrassônicas acontece em três fases principais e distintas:

- a) Deslocamento de parede e quebra de ligações internas.
- b) Inchamento.
- c) Fibrilação.

Todas estas fases colaboram para uma melhor conformabilidade, flexibilidade e consolidação das fibras durante a formação do papel.

4.7. COMPARAÇÃO ENTRE AS TECNOLOGIAS DE REFINO

4.7.1. Ultra-som vs PFI

Após teorizar o modo de ação das vibrações ultra-sônicas e verificar que os resultados relativos ao refino alternativo proposto são similares àqueles do refino mecânico convencional, é importante comparar as duas tecnologias de maneira a distinguir as vantagens de cada uma.

Comparando os efeitos das tecnologias sobre as propriedades do papel a um mesmo índice de tração, o desenvolvimento de vários fatores relativos a ambos os tratamentos foi escolhido no ponto máximo atingido desta propriedade durante a ultra-sonificação. Foi empregado, portanto, o refino no PFI a fim de alcançar um índice de tração referente a 40 N.m/g. A polpa foi, então, refinada a 840 revoluções em moinho PFI, sendo os resultados alocados no Quadro 3 (Apêndice).

Para as propriedades que dependem mais intensamente das ligações interfibras, os papéis produzidos com polpa ultra-sonificada apresentaram valores, a um mesmo índice de tração, em média 13,5% mais elevados que aqueles obtidos com a polpa refinada convencionalmente. No entanto, aquelas propriedades que dependem da resistência da fibra tiveram sua resistência 7% menor que a da polpa refinada no PFI.

Uma atenção especial deve ser dada à propriedade de maciez do papel. A polpa ultra-sonificada obteve, nestas condições de comparação, um

incremento de 7% em relação à polpa virgem, ao passo que a polpa refinada a 840 revoluções apresentou uma redução de 30%.

O teor de finos analisado correspondeu a 13% contra 10,6% da polpa refinada com ultra-som.

Em comparação com o refino convencional, pode-se dizer que o ultra-som causa na fibra uma alta hidratação, boa fibrilação, sem, no entanto, gerar maior teor de finos e de quebra de fibras. Entretanto, a resistência da fibra é aparentemente mais prejudicada que a daquela refinada mecanicamente.

Mediante tais comparações, a tecnologia de ultra-som pode ser implementada de maneira bem eficiente na produção de papéis do tipo tissue. Em condições favoráveis e otimizadas, a ultra-sonificação possui potencialidade para aumentar as propriedades físicas do papel, preservando sua maciez e gerando menor teor de finos. Esta é uma tecnologia de refino que opera de maneira mais específica na matéria-prima, passível de ser empregada em segmentos papeleiros que requerem tratamentos especiais, desenvolvendo características peculiares ao produto final.

4.7.2. Posicionamento Tecnológico de um ultrasonificador

Após constatada a eficácia de transdutores pizeoelétricos como um agente refinador da polpa celulósica, um estudo foi realizado para verificar a possibilidade de implementação desta tecnologia em conjunto com um refinador convencional de disco ou cônico. Conforme já descrito em materiais e métodos, a ultra-sonificação foi aplicada à polpa antes e após o refino mecânico convencional.

A ultra-sonificação procedeu-se por 30 minutos a 1% de consistência da massa. O pH da polpa não foi controlado para evitar que houvesse influência durante o refino mecânico. Os resultados obtidos, nesta fase, são apresentados na Tabela 4 (Anexo).

Nas Figuras 16 e 17 é mostrada a representação gráfica da tendência de interação entre o refinador mecânico e o ultra-som. Comparando-se os

resultados obtidos com a polpa que sofreu apenas a refinação no moinho PFI, e tendo esta como uma polpa-referência, a ultra-sonificação aplicada anteriormente ao refino mecânico gerou uma influência negativa na resistência do papel. Uma redução em todas as propriedades físico-mecânicas ocorreu de maneira generalizada.

A ultra-sonificação anterior ao PFI resultou um índice de tração em média 7,8 % inferior àquele da polpa refinada sem sonificação. Por outro lado, a ultra-sonificação posterior ao refino mecânico contribuiu de um modo mais eficiente para o incremento nas propriedades físico-mecânicas do papel. Um menor consumo de energia no refinador PFI, para se alcançar um índice de tração 60 N.m/g, foi conseguido quando a ultra-sonificação foi aplicada após o refino mecânico (Figura 16). Foram necessários 11,4 Wh, correspondentes a 884 revoluções no PFI, ao passo que apenas no refino convencional sem a ultra-sonificação foram consumidos 21,0 Wh, correspondentes a 1650 revoluções.

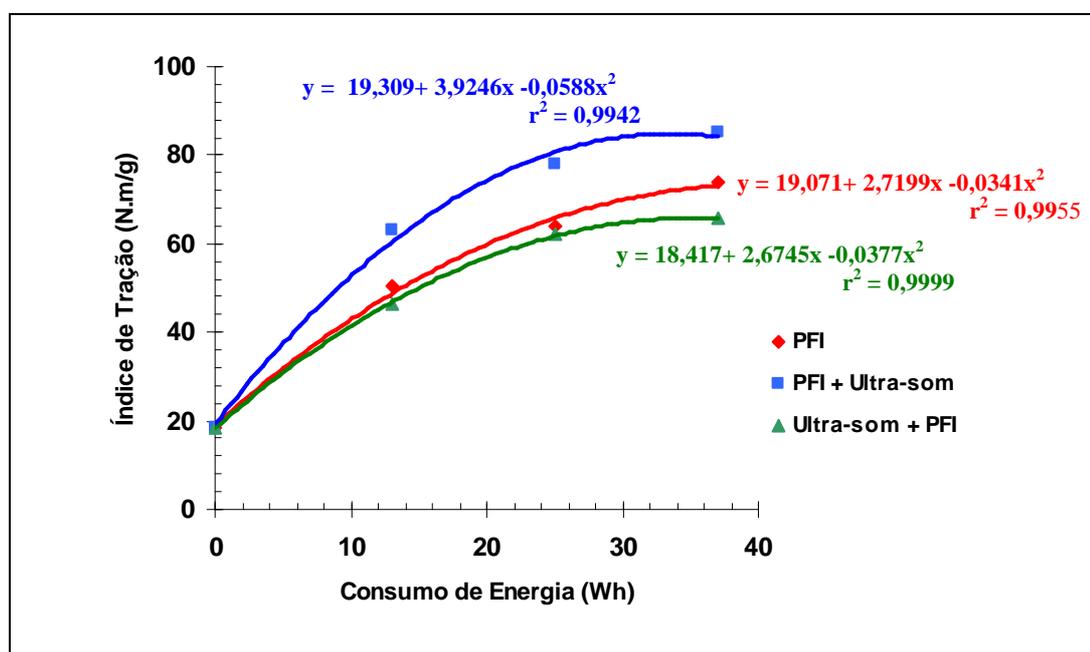


Figura 16 – Índice de tração e função do consumo de energia e do tratamento de refino aplicado.

Esta tendência de propriedades físico-mecânicas mais baixas, quando a polpa é tratada antes do refino, contrasta com o tratamento oposto. Em média,

para a sonificação feita após o refino convencional, as propriedades atingiram ganhos 18% superiores, comparativamente ao refino mecânico.

A Figura 17 apresenta o módulo de elasticidade, em função do número de revoluções no PFI, para a polpa sonificada antes e após o refino mecânico. A diferença obtida para módulo de elasticidade, entre o pré-tratamento com ultra-som e o tratamento posterior, foi 30% a mais para a ultra-sonificação da polpa como complemento ao refino mecânico.

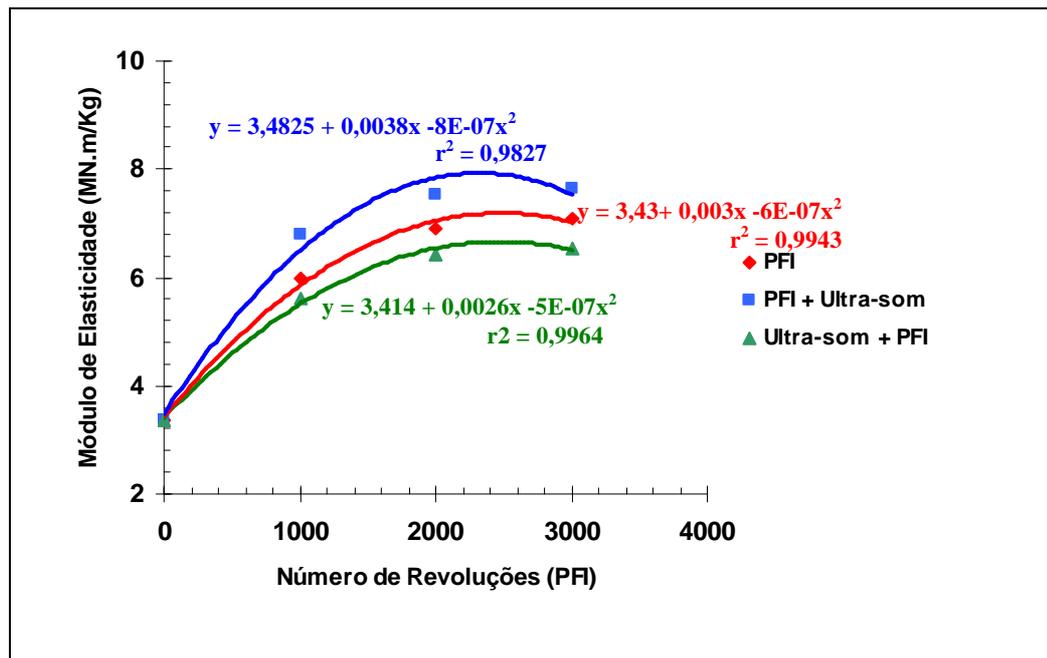


Figura 17 – Módulo de elasticidade em função do consumo de e número de revoluções no PFI.

Os resultados sugerem que as fibras adquirem uma melhor característica para a consolidação e formação do papel, quando um tratamento com ultra-som é feito de forma complementar ao refino mecânico convencional. Os efeitos primários do refino são complementados pela cavitação e fricção das ondas mecânicas, que causam um maior inchamento e fibrilação tanto interno quanto externo na fibra. As ligações ainda não rompidas pela ação das lâminas do refinador são mais facilmente atingidas pela pressão gerada no momento da implosão das microbolhas, promovendo uma maior penetração e ligação com as moléculas de água. Um incremento de

12 pontos no grau de drenagem -°SR- da polpa (Quadro 4, em apêndice) é um acontecimento que comprova esta teoria.

O desfibrilamento externo das fibras é, igualmente, complementado pelo ultra-som. Conforme sugerido na seção 4.5.3, a cavitação gera um deslocamento de fibrilas nas camadas S1 e S2. Pelo fato delas já estarem ligeiramente expostas devido à ação das lâminas, a cavitação só vem a complementar esta ação.

Na prática, a ultra-sonificação utilizada como um complemento ao refino convencional poderá permitir um menor tempo de retenção no refinador, devido a uma menor necessidade de refinação, aumentando, assim, o fluxo de massa e, conseqüentemente, a produção diária.

5. CONCLUSÕES

A tecnologia por vibrações ultra-sônicas avaliada em laboratório, neste estudo, mostra-se, em nível tecnológico, plenamente viável para aplicação no refino da pasta celulósica.

O tratamento da polpa com ultra-som resultou em ganhos substanciais nas propriedades do papel produzido, portanto, mostrando-se mais efetivo e mais seletivo em suas ações que o refino mecânico convencional. A integridade da fibra é mais preservada e a geração de finos é inferior àquela do refino convencional.

Nos experimentos laboratoriais, o aproveitamento de ondas ultra-sônicas mostra-se totalmente favorável em uma planta de refino. Quando em combinação com o moinho PFI, leva a um aumento das propriedades do papel e a um menor consumo de energia do refinador mecânico, sendo otimizada quando o ultra-som é aplicado posteriormente à moagem.

É necessário, portanto, avaliar a que segmento papeleiro esta tecnologia melhor se adapta e, assim, agregar valores ao produto final diferenciado. De acordo com os resultados obtidos, sugere-se um estudo mais detalhado para o segmento de papéis tissue, pois, os resultados mostraram-se bastante favoráveis a esta categoria de papel, principalmente devido a um

aumento nas propriedades de tração com uma preservação das propriedades de maciez superficial.

Os resultados indicam que, durante o refino com ultra-som, os meios em altas consistências são mais eficazes para desenvolver as propriedades do papel, que dependem, em sua maior parte, da maior fibrilação externa. Já a desestruturação interna e quebra de ligações originam-se da ação de cavitação em meios de consistência mais baixa, sendo, portanto, forças que operam indiretamente na fibra

8. BIBLIOGRAFIA

- 1- BARBOSA J.C.S. e SERRA A.A., *Química Nova*, 15:302 – 1992
- 2- BRODEUR, P.H., "*Out-of-Plane Ultrasonic Testing of Paper Materials Using Fluid-Filled Rubber Wheels*", **Tappi Journal**. 77(3): 213-218, 1994
- 3- BRODEUR, P.H., DENG, Y., GERHARDSTEIN, J.P., YAN, Z., BOSE, F., JONG, J.H., AND CHOI, M.H., "*Whitewater Clarification Using a Dual Flocculation/Ultrasonic Method*", **J. Pulp & Paper Science**. 27(4): 130-138 (2001)
- 4- BRODEUR, P.H. AND LEWIS, E.L., *Ultrasonic Characterization of Forming Fabrics*, **Tappi Journal**. 77(4): 137-143 (1994)
- 5-CARVALHO, G. H e CHAVES DE OLIVEIRA e GOMIDE, L J e COLODETE, L. J. *Efeito da idade de corte da madeira e das variáveis de refino nas propriedades da celulose Kraft branqueada de eucalipto*. **31º Congresso Anual de celulose de celulose e papel da ABTCP**. São paulo SP 19- 23 outubro de 1998.
- 6- CARVALHO, M. G. e MARTINS, A. A. *Fracionamento de pasta Kraft de Eucalypto: caracterização físico-químico e desempenho papeleiro*. **O Papel** julho de 1994.

- 7- CTA DO BRASIL LTDA – O que é ultra-som. Página visitada em 13/12/2001 (www.cta-ultrasom.com.br/faq.htm)
- 7- IWASKI T., LINDBERG B. AND MEIER H, **Svensk Papperstidning** 65 (20) 795-816 1962.
- 8- KORN M. *Aplicações analíticas de ondas ultra-sônicas* **Fronteiras da Química Analítica**. 2001 Página visitada em 20/10/2001 www.s bq.org.br
- 9- LAINE J. E; MACLEOD J. MARTIN; GORING D. A I; BOLKER H. I. *Applications of ultrasound in pulp and paper technology*. **Paprei Já Puu** Specialnummer vol. 4^a, 235-247, 1977.
- 10- LAINE, J. E. and GORING, D. A. I. *Influence of ultrasonic irradiation on the properties of cellulosic fibers*. **Celulose Chem. Technol.** 11 (3): 561-567 (1977)
- 11- LEITE, H.G. & OLIVEIRA, F.H.T. *Statistical Procedure to Test the Identity of Analytical Methods*. **Comm. Soil Sci. Plant Anal.**, 2000.
- 12- MARTINES, M.A.U., DAVOLOS, M.R. e JAFELICCI, M. JR., *Química Nova*, 23:251(2000).
- 13- MANFREDI, V. O refino da celulose. **Curso de especialização em papel. Módulo 6- Preparação de massa**. ABTCP/UFV 14 a 18 Setembro 1998. Mucuri-BA
- 14- MASON T.J. *Chemistry with Ultrasound*, in A.R. Burkin, *Critical Reports on Applied Chemistry*, v. 28, **Elsevier Science Publishers**, London, UK. pp – 195
- 15- NASCENTES C. C. KORN, M SOUSA C. S., ARRUDA M. A. Z., **Use of Ultrasonic Baths for Analytical Applications: A New Approach for Optimisation Conditions**, *J. Bras.Soc. Quimica*. V. 12, Nº. 1, 57-63, 2001.
- 16- PAGE D. H. AND SETH R. S., **The Elastic Modulus of Paper. II. The Importance of Fiber Modulus, Bonding, and Fiber Length**, *Tappi*, 63(6): 113-116, 1980a.

- 16- PERCORA, J. D., GUERISOLI, Z. M., Ultra-Som Página visitada em 18/10/2001 . (<http://www.forp.usp.br/restauradora>)
- 16- ROSENFELD, K. e JAYME, V. G. *Eigenschaftsänderungen von Zellstoffen durch Einwirkung von Ultrachall*. **Das Papier** 9. Jahrgang. Heft 17/18 September 1955.
- 18- RUDIE, A.W. Wood and how it relates to paper products. **Tappi Journal** 81 (5) 1998.
- 17- SERRA A.A e BARBOSA J.C.S., Quim Nova, 15:302 1992
- 18- SIMPSON F. W., and MASON S. G., *Note on the treatment of cellulose fibers with ultrasonic waves*. **Pulp and Paper Magazine of Canada**. 51 (7), 1950.
- 19- SCOTT, W. E. AND GERBER, P. *Using Ultrasound to Deink Xerographic Waste*. **Tappi Journal**. 78(12): 125-130 1995
- 20- UNIQUE FAQ`S – Perguntas e respostas mais frequentes. Página visitada em 05/09/2001 (<http://www.unique.ind.br/news.htm>)
- 20- VIRTANEN A.J. e ELLFOLK N.. J. Am. Chem. Soc., 72:1046 1950.

APÊNDICE

Quadro 1a- Resultados médios referentes a Ultra-sonificação Preliminar (Potência X Tempo)

Amostra	Min	°SR	Espessura µm	Peso Esp. Aparente kg/m³	Vol.Esp. Aparente cm³/g	Índice Tração N.m/g	Alonga- mento %	T.E.A J/m²	M.O.E MN. m/kg	Índice Arreb. kPa.m²/g	Índice Rasgo mN.m²/g	Resist. P. Ar s/100cm³	Maciez s/100cm³
Polpa virgem Sem ultra-som	0	22,5	136	476,25	2,0	18,50	1,03	7,71	3,38	0,67	3,71	0,80	220,88
POTÊNCIA 1	20	21,0	130	500	2,0	31,42	1,66	24,38	5,17	1,61	4,50	1,77	246
	30	22,0	123	528,30	1,9	36,65	2,05	34,97	5,21	2,16	5,32	2,61	250
	40	23,0	120	541,66	1,84	36,78	1,84	31,62	5,44	1,90	6,16	2,61	202
	60	25,0	120	533,63	1,87	45,51	2,33	49,01	5,95	2,74	6,94	4,71	141
POTÊNCIA 3	20	17,0	130	500	2,0	26,43	1,43	17,55	4,46	1,66	3,53	0,50	249
	30	21,0	123	528,45	1,90	28,56	1,53	20,28	4,70	1,63	4,35	0,56	244
	40	21,0	130	500	2,0	31,10	1,68	24,40	4,87	1,62	4,47	0,49	247
	60	23,0	127	511	1,95	30,31	1,51	21,19	5,05	1,90	5,00	0,53	259
POTÊNCIA 4	20	20,0	135	480,37	2,08	22,19	1,25	12,95	4,18	1,35	3,68	1,02	264
	30	20,0	130	497,69	2,00	26,44	1,59	19,90	4,47	1,35	4,35	1,30	266
	40	20,5	130	498,13	2,00	26,78	1,43	18,78	4,55	1,30	4,71	1,28	265
	60	21,0	130	496,9	2,01	27,18	1,58	20,11	4,53	1,35	5,24	1,58	256
POTÊNCIA 5	20	21,0	130	493,07	2,02	20,84	1,10	10,26	4,17	1,09	2,78	0,93	254
	30	20,0	140	465,90	2,10	23,21	1,30	13,56	4,21	1,34	2,97	1,00	248
	40	21,0	133	481,2	2,07	23,29	1,15	12,01	4,34	1,09	3,20	1,13	238
	60	21,0	130	493,69	2,02	27,77	1,72	22,63	4,54	1,24	3,35	1,37	231

Quadro 2a- Resultados médios referentes a Ultra-sonificação Principal (Potência X Tempo)

Amostra	Ph	°SR	Espessura µm	Peso Esp. Aparente kg/m³	Vol.Esp. Aparente cm³/g	Índice Tração N.m/g	Alonga- mento %	T.E.A J/m²	M.O.E MN. m/kg	Índice Arreb. kPa.m²/g	Índice Rasgo mN.m²/g	Resist. P. Ar s/100cm³	Maciez s/100cm³	Opacidade %	Coef. Disp. Luz m²/kg
0,5% de Consistência	5,0	25,0	120,0	553,75	1,80	31,52	1,69	24,10	4,80	1,58	6,12	2,29	228,06	82,09	44,88
	7,0	30,0	115,0	553,65	1,80	32,33	1,70	25,25	4,99	1,65	6,39	2,12	234,28	81,14	44,36
	8,0	33,0	113,5	558,67	1,79	36,04	1,62	26,12	5,31	1,93	6,24	2,22	232,55	80,45	42,47
1% de Consistência	5,0	25,0	120,0	532,08	1,87	33,87	1,61	25,13	4,71	1,71	6,20	1,91	233,03	80,84	45,31
	7,0	32,0	113,0	543,00	1,84	36,11	1,98	31,73	4,95	1,94	6,87	2,44	238,31	80,42	43,44
	8,0	29,0	112,0	562,85	1,77	37,29	1,86	31,50	5,28	2,11	7,41	2,45	235,01	79,23	43,34
2% de Consistência	5,0	25,5	120,0	535,41	1,86	35,08	1,94	29,51	4,69	1,87	6,25	1,85	221,69	81,35	45,90
	7,0	37,5	115,0	558,60	1,79	37,44	2,00	34,79	5,05	2,19	6,77	1,67	228,77	80,87	44,23
	8,0	38,0	115,0	559,47	1,78	40,27	2,13	38,99	5,30	2,38	7,21	3,55	237,19	80,93	44,00
3% de Consistência	5,0	34,0	113,0	560,17	1,78	42,17	2,35	45,23	5,29	2,42	7,20	3,17	204,26	79,65	44,37
	7,0	34,5	117,0	553,07	1,80	39,34	2,29	42,51	5,24	2,27	6,97	2,91	202,02	77,94	43,54
	8,0	34,5	115,0	553,82	1,80	39,34	2,55	48,85	5,26	2,20	6,31	2,96	183,05	77,71	43,04

Quadro3a- Resultados médios referentes ao refino mecânico convencional a 840 revoluções PFI.

840 Rer. PFI	°SR	Espessura μm	Peso Esp. Aparente kg/m ³	Vol.Esp. Aparente cm ³ /g	Índice Tração N.m/g	Alonga- mento %	T.E.A J/m ²	M.O.E MN. m/kg	Índice Arreb. kPa.m ² /g	Índice Rasgo mN.m ² /g	Resist. P. Ar s/100cm ³	Maciez s/100cm ³	Opacidade %	Coef. Disp. Luz m ² /kg
	23,0	115,0	549,95	1,82	41,37	1,87	34,33	5,61	2,09	7,73	1,82	155,40	81,75	41,43

Quadro 4a- Resultados médios referentes ao refino no PFI alternado com a ultra-sonificação

Amostra	Número Revoluções	°SR	Espessura μm	Peso Esp. Aparente kg/m ³	Vol.Esp. Aparente cm ³ /g	Índice Tração N.m/g	Alonga- mento %	T.E.A J/m ²	M.O.E MN. m/kg	Índice Arreb. kPa.m ² /g	Índice Rasgo mN.m ² /g	Resist. P. Ar s/100cm ³	Maciez s/100cm ³
SÓ REFINO COM PFI	1000	21,0	123	549,59	1,81	50,50	2,21	53,25	5,90	3,12	8,50	1,79	217,13
	2000	25,0	110	614,54	1,62	63,85	2,55	75,19	6,82	3,97	8,59	5,33	83,57
	3000	32,0	97	696,50	1,47	73,67	3,02	100,89	7,14	4,13	9,20	10,35	64,02
ULTRA-SONIFICAÇÃO ANTERIOR AO REFINO	1000	19,50	110	585,81	1,63	46,55	2,21	47,43	5,61	2,64	7,82	2,24	140,23
	2000	25,0	100	629,10	1,59	62,01	2,94	81,82	6,44	3,76	8,24	6,78	67,11
	3000	28,0	100	678,0	1,47	65,70	3,31	105,02	6,50	3,88	9,61	11,23	65,03
ULTRA-SONIFICAÇÃO POSTERIOR AO REFINO	1000	31,0	110	587,81	1,70	65,88	2,36	70,32	7,29	3,79	8,96	6,63	83,0
	2000	39,0	100	647,60	1,54	73,45	2,81	91,10	7,27	5,03	9,12	27,80	50,0
	3000	43,0	123	656,95	1,31	85,54	3,42	126,14	7,36	5,17	9,51	56,69	45,83

Equações de regressão da etapa preliminar:

Índice de tração – figura 5.1

Potência 1	$y = 0,0003x^3 - 0,0284x^2 + 1,2353x + 16,717$ $r^2 = 0,9935$
Potência 3	$y = -1E-05x^3 - 0,0052x^2 + 0,5727x + 16,833$ $r^2 = 0,9967$
Potência 4	$y = -5E-05x^3 + 0,0005x^2 + 0,3146x + 16,729$ $r^2 = 0,9726$
Potência 5	$y = 6E-05x^3 - 0,0062x^2 + 0,3411x + 16,725$ $r^2 = 0,9605$

Força Máxima de Ruptura – figura 5.2

Potência 1	$y = 0,0003x^3 - 0,0273x^2 + 1,188x + 16,196$ $r^2 = 0,9945$
Potência 3	$y = -4E-05x^3 - 0,002x^2 + 0,4865x + 16,293$ $r^2 = 0,9982$
Potência 4	$y = 0,0002x^3 - 0,0195x^2 + 0,7449x + 16,262$ $r^2 = 0,9996$
Potência 5	$y = 6E-05x^3 - 0,0065x^2 + 0,3319x + 16,194$ $r^2 = 0,957$

Módulo de elasticidade – figura 5.3

Potência 1	$y = 4E-05x^3 - 0,0042x^2 + 0,159x + 3,3069$ $r^2 = 0,9951$
Potência 3	$y = 1E-05x^3 - 0,0016x^2 + 0,0847x + 3,301$ $r^2 = 0,9998$
Potência 4	$y = 5E-06x^3 - 0,001x^2 + 0,0638x + 3,2973$ $r^2 = 0,9972$
Potência 5	$y = 2E-05x^3 - 0,0018x^2 + 0,0767x + 3,2953$ $r^2 = 0,9906$

Maciez – figura 5.4

Potência 1	$y = -8E-05x^3 - 0,0613x^2 + 2,6119x + 222,6$ $r^2 = 0,9911$
Potência 3	$y = 0,0004x^3 - 0,057x^2 + 2,1548x + 223,24$ $r^2 = 0,9464$
Potência 4	$y = 0,0006x^3 - 0,0867x^2 + 3,5036x + 223,06$ $r^2 = 0,9988$
Potência 5	$y = 0,0012x^3 - 0,1267x^2 + 3,5333x + 223,17$ $r^2 = 0,9794$