



THE
NAVIGATOR
C O M P A N Y

CURSO
INTRODUÇÃO AO PROCESSO
DE PRODUÇÃO DE PAPEL
ADITIVOS QUÍMICOS

Carlos Silva
11 Outubro 2017

ADITIVOS > Necessidade!!!

ADITIVOS QUÍMICOS na Produção de Papel

O QUE SÃO?

Todos os componentes constituintes do papel que não são fibras celulósicas nem água

PARA QUE SERVEM?

Potenciam várias propriedades: mecânicas, ópticas, imprimabilidade, hidrofobia
Permitem reduzir custos e impacto ambiental

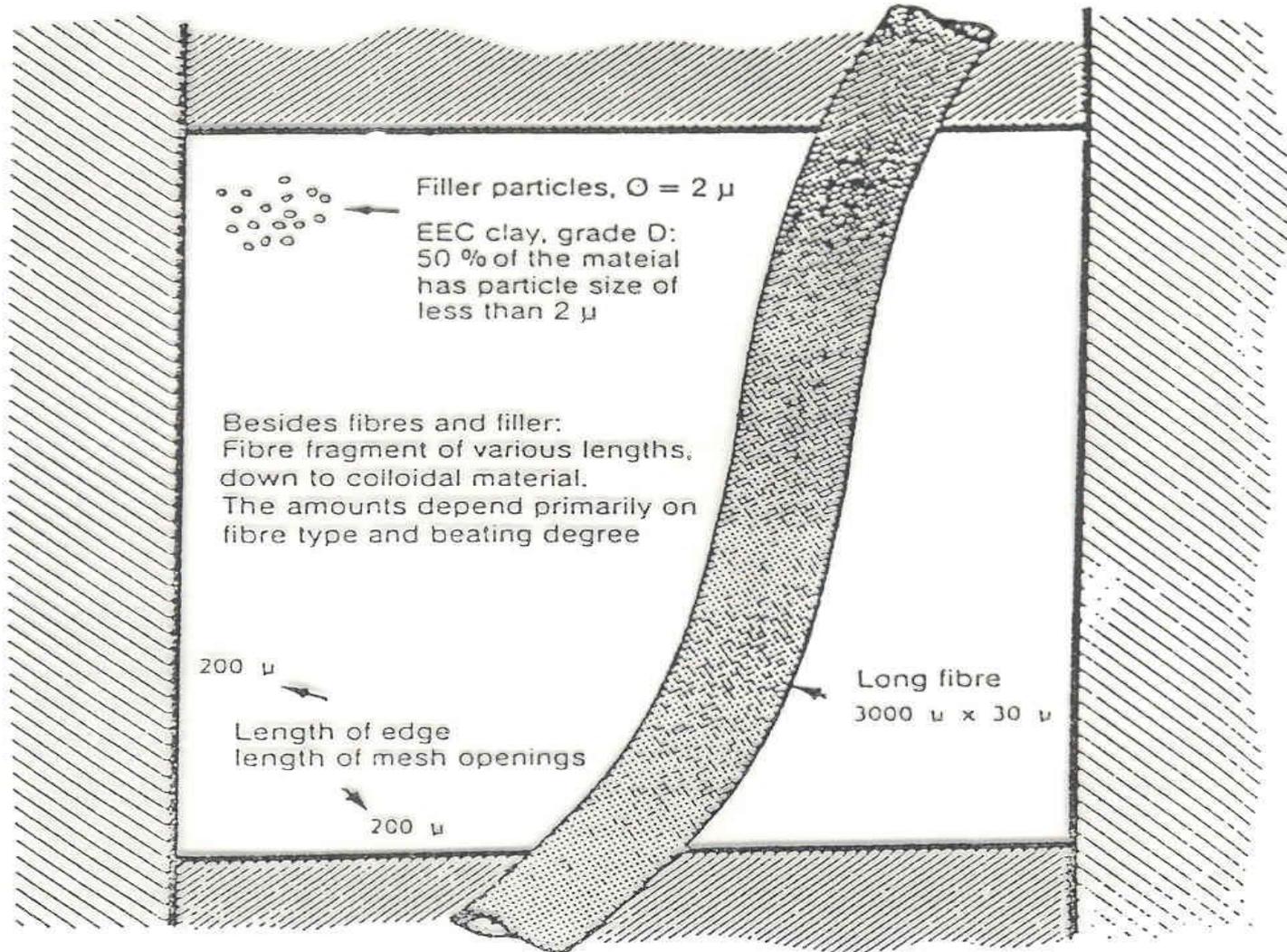
QUAL A SUA IMPORTÂNCIA?

Parte essencial e indispensável no processo de produção de papel

"If one does not know to which port one is sailing, no wind is favourable."

(Seneca)

ADITIVOS > Necessidade!!!



- **Cargas Minerais: custo, resistências mecânicas e qualidade de impressão**
- **Amidos de Massa e coesão interna**
- **Agentes de Colagem Interna e hidrofobia**
- **Agentes de Retenção e formação da folha**
- **OBA's e Pigmentos na matizagem e branqueamento**
- **Amidos de Superfície e coesão superficial**
- **Agentes de Colagem Superficial e qualidade de impressão**
- **Outros Aditivos: biocidas, anti-espumas, reguladores de pH, sal, agentes de limpeza, etc**

ADITIVOS > Cargas Minerais

- **Cargas Minerais: custo, resistências mecânicas e qualidade de impressão**
- Amidos de Massa e coesão interna
- Agentes de Colagem Interna e hidrofobia
- Agentes de Retenção e formação da folha
- OBA's e Pigmentos na matizagem e branqueamento
- Amidos de Superfície e coesão superficial
- Agentes de Colagem Superficial e qualidade de impressão
- Outros Aditivos: biocidas, anti-espumas, reguladores de pH, sal, agentes de limpeza, etc

Prós & Contras

Função / Vantagens:

- Enchimento / Preço
- Inerte / Curl
- Brancura
- Opacidade
- Imprimabilidade
- Drenagem

Problemas / Inconvenientes:

- ✘ Resistências Mecânicas
- ✘ Retenção
- ✘ Pó
- ✘ Colagem
- ✘ Mão
- ✘ Abrasividade

Cargas Minerais na Indústria Papeleira

Segundo componente na fabricação de papéis finos

Representa entre 20 e 25 % da massa do papel

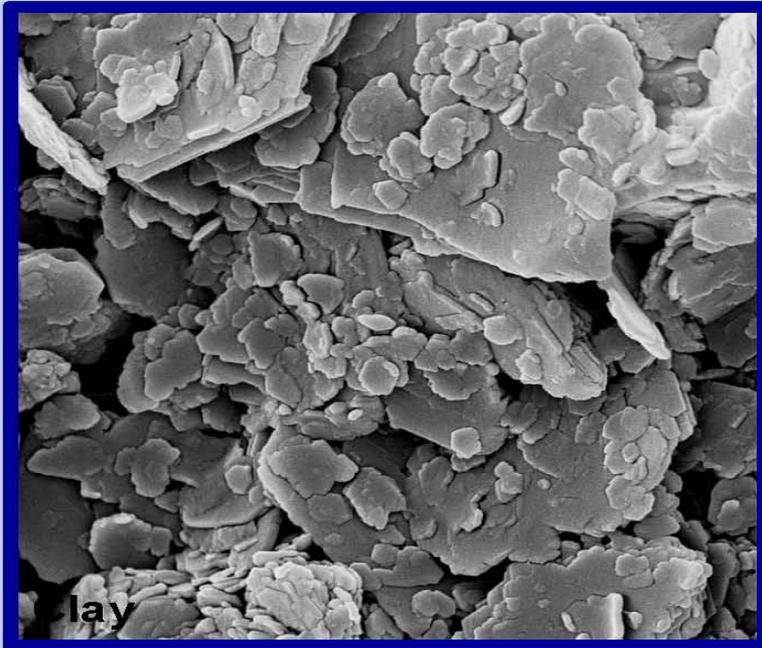
Áreas de aplicação:

- **Enchimento (filler) – adicionado à mistura fibrosa**
- **Revestimento – aplicação superficial**

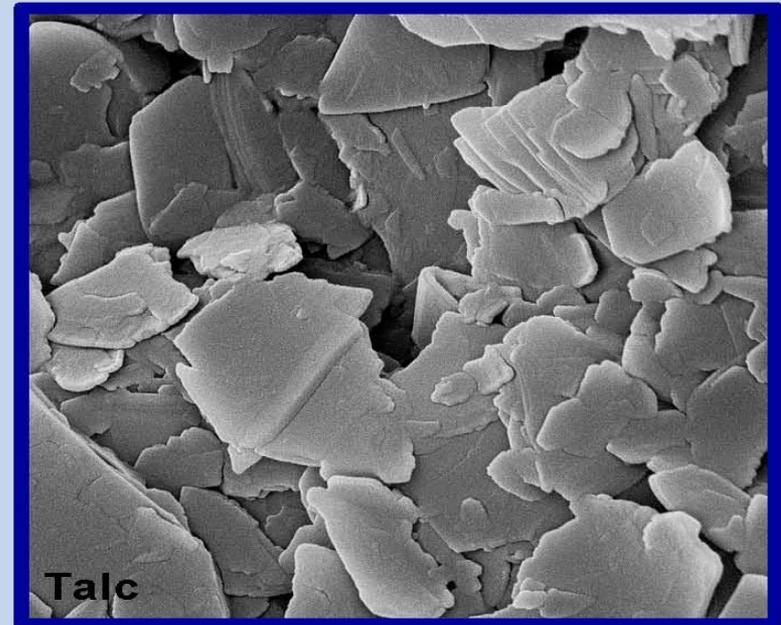
Tipos de Cargas Minerais

- **Caulino**
- **Cré**
- **Carbonato de Cálcio (Calcário): GCC, Mármore, PCC**
- **Sulfato de Cálcio (Gesso)**
- **Dióxido de Titânio**
- **Talco**
- **Sericite**
- **...**

Morfologias – Caulino e Talco



5000 X

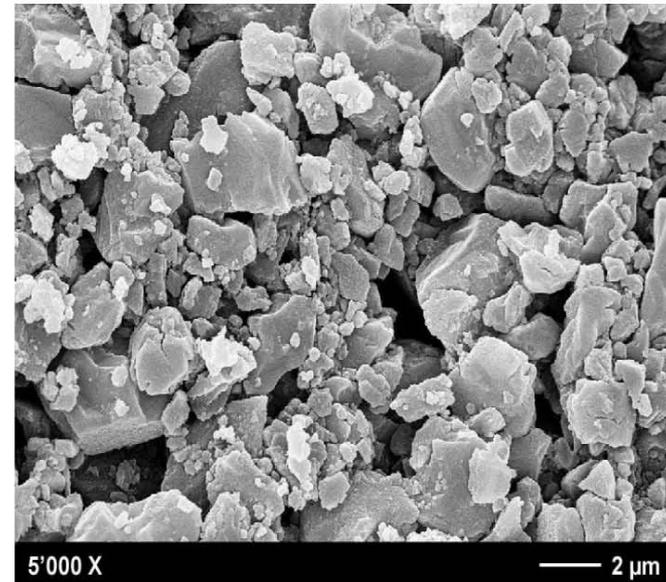


2 µm

Morfologias – Caulino e GCC

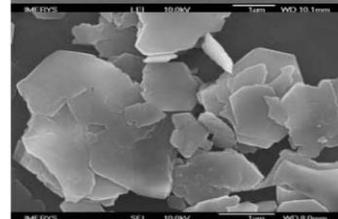
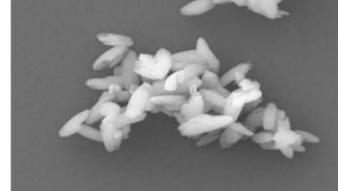
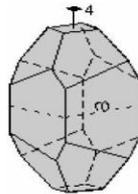
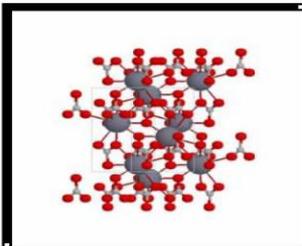
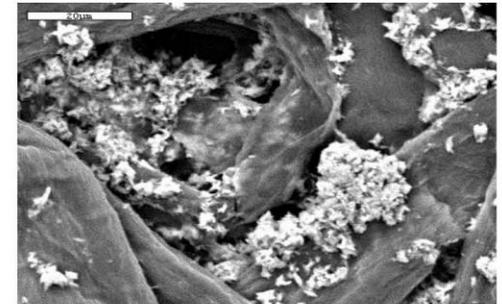
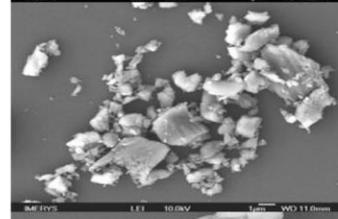
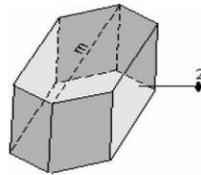
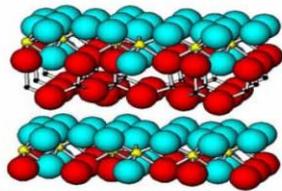
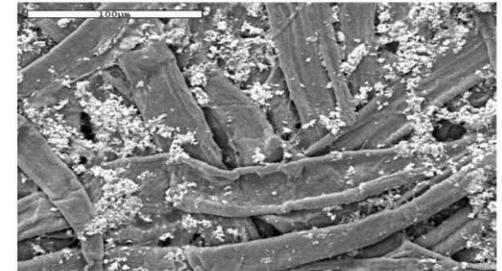
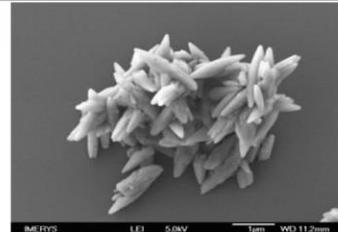
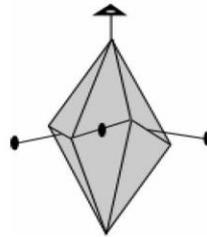
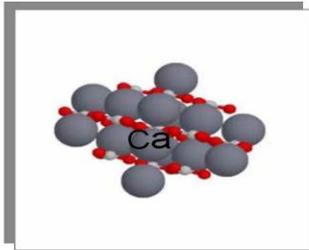


Clay particles



GCC particle

Estruturas em diferentes escalas



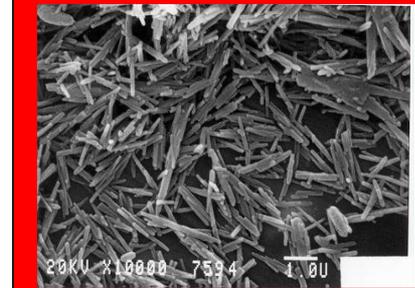
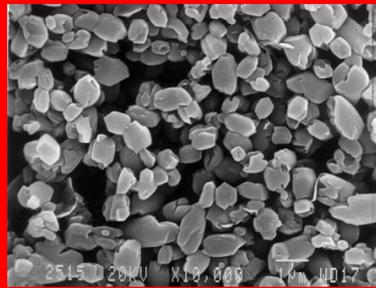
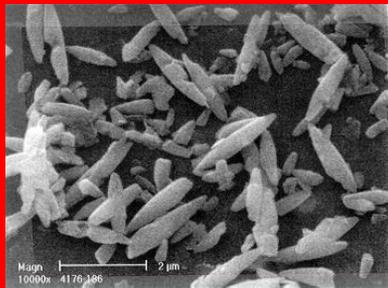
PCC - Morfologia

Scalenohedral
MD 1055

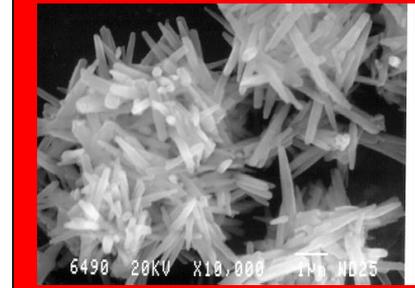
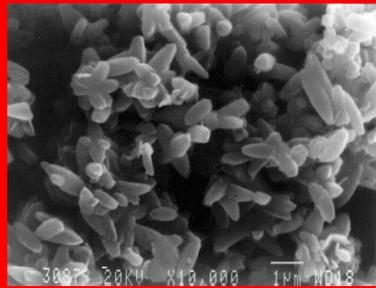
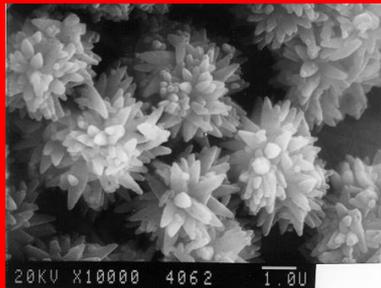
Prismatic
ALBAFIL® M

Aragonite
OPACARB®

Discrete
(Individual
Particles)



Structured
(Clusters &
Agglomerates)



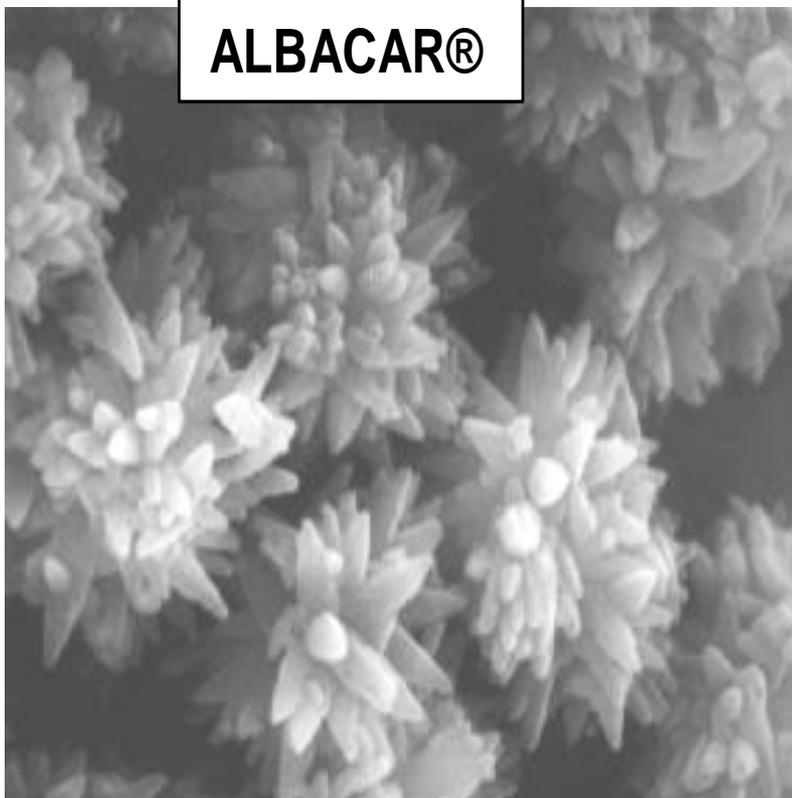
ALBACAR® LO

MEGAFIL® 2000

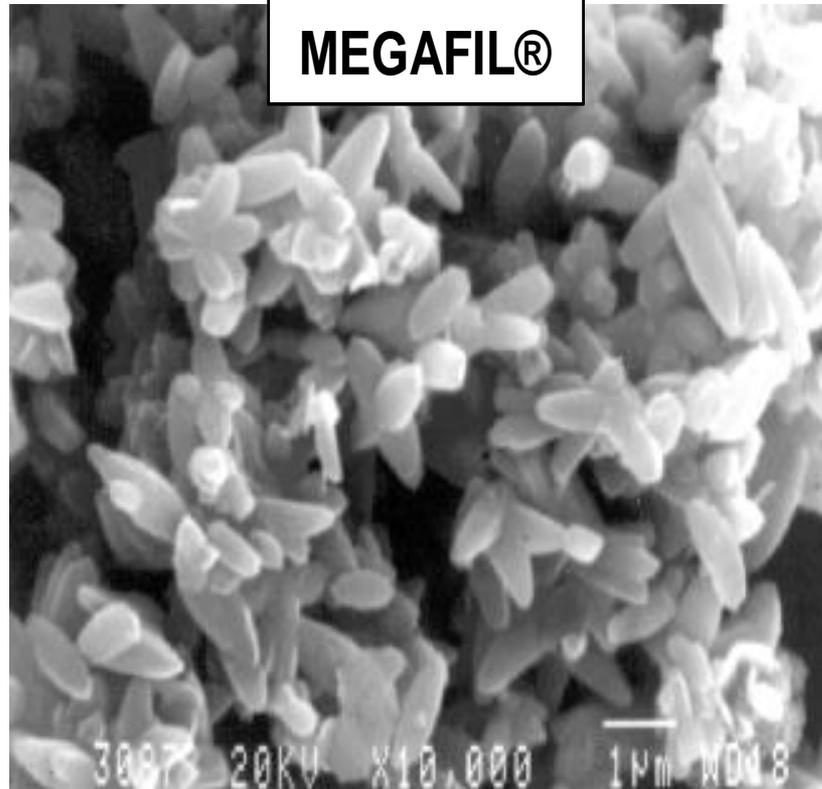
VELACARB™

PCC - Morfologia

ALBACAR®



MEGAFIL®



ADITIVOS > Amido de Massa

- Cargas Minerais: custo, resistências mecânicas e qualidade de impressão
- **Amidos de Massa e coesão interna**
- Agentes de Colagem Interna e hidrofobia
- Agentes de Retenção e formação da folha
- OBA's e Pigmentos na matizagem e branqueamento
- Amidos de Superfície e coesão superficial
- Agentes de Colagem Superficial e qualidade de impressão
- Outros Aditivos: biocidas, anti-espumas, reguladores de pH, sal, agentes de limpeza, etc

Prós & Contras

Função / Vantagens:

- Coesão Interna
- Retenção
- Resistências Mecânicas
- (Auxiliar Colagem: Protector ou Emulsificante)

Problemas / Inconvenientes:

- ✘ Balanço de cargas
- ✘ Formação
- ✘ Preço

Amido na Indústria Papeleira

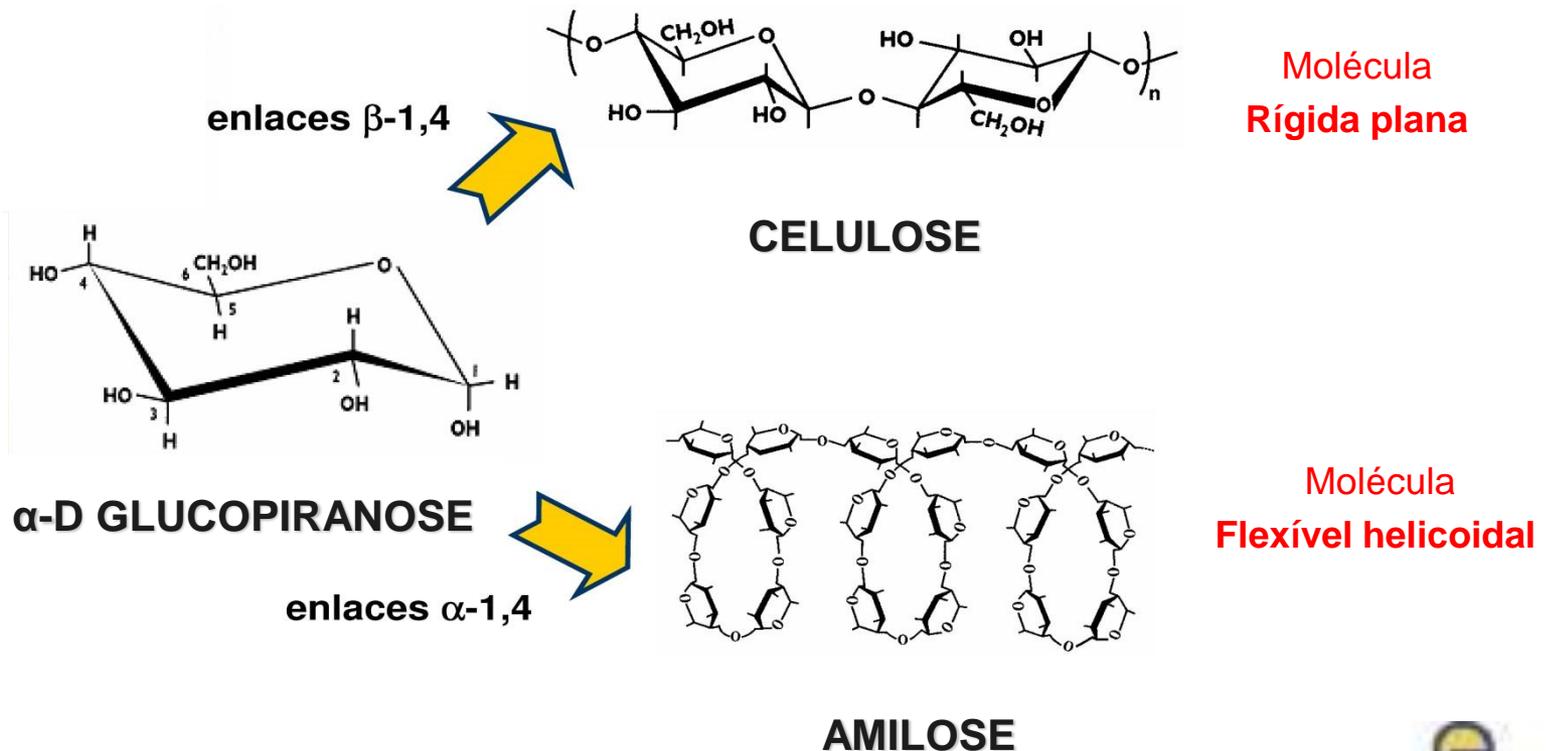
Terceiro componente (em massa), na fabricação de papel

Áreas de aplicação:

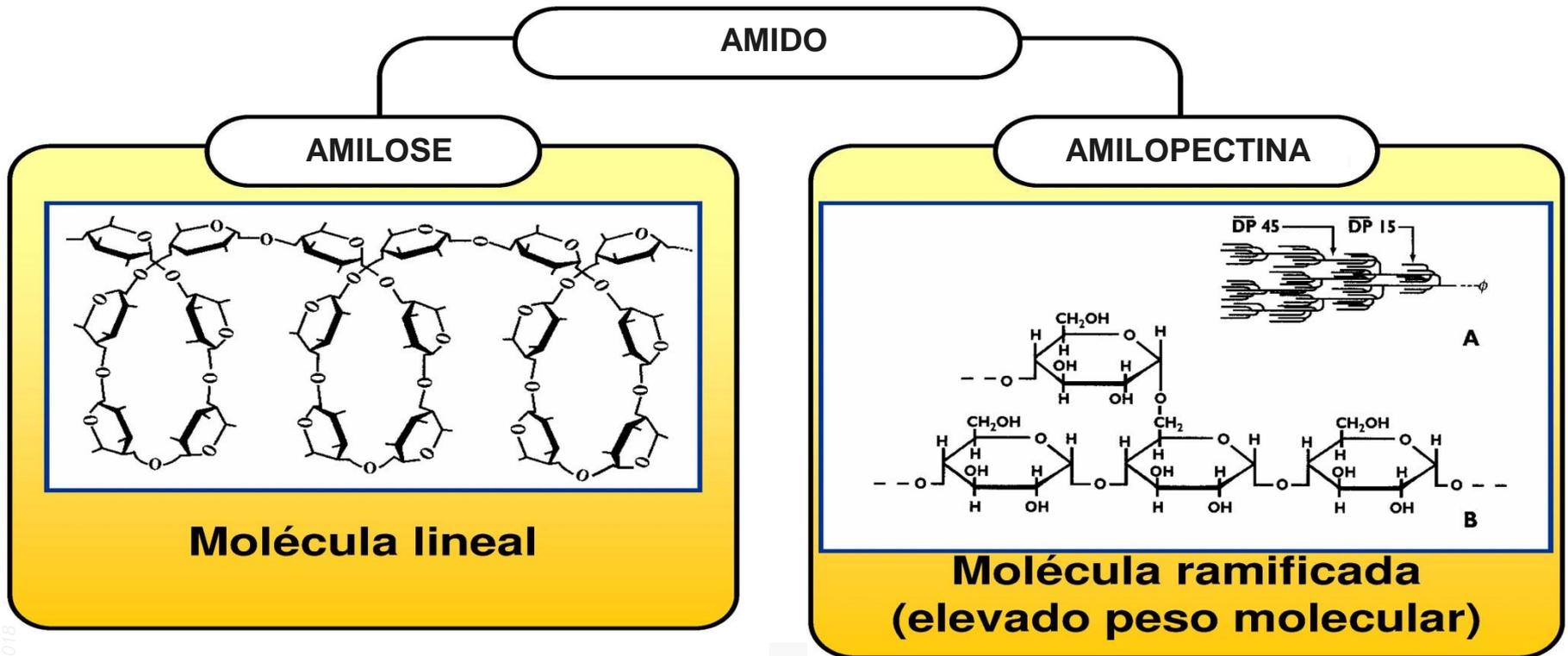
- **Amido de massa – floculação, retenção, drenagem, resistência interna, veículo de agentes de colagem**
- **Colagem superficial – coesão superficial, rigidez, estabilidade dimensional, imprimabilidade offset**
- **Revestimento – ligante para pigmentos finos**
- **Tratamento de efluentes – controlo da perda de sólidos**
- **Adesivo para cartões multicamadas – laminação, ondulação**

Estrutura química do amido

Quimicamente parecido com a celulose



Estrutura química do amido



Forma granular dos Amidos

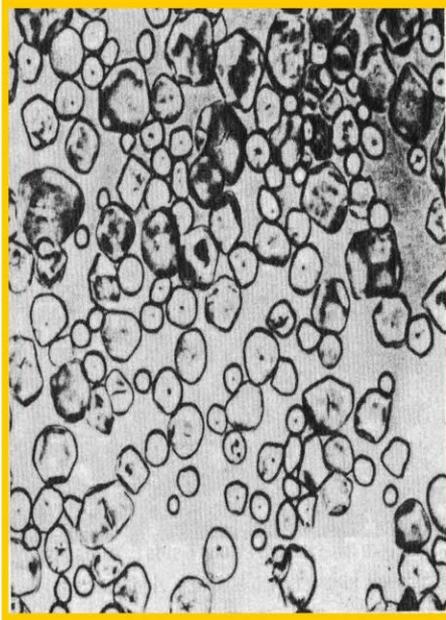
Formado por pequenos grânulos (5 – 100 μm)

Moléculas dispostas em camadas concêntricas

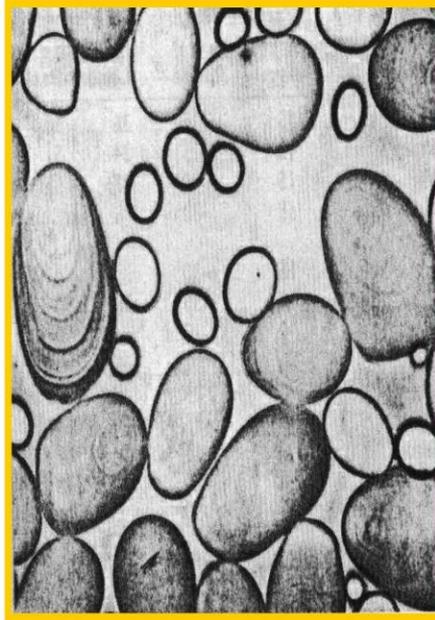
Grânulos de amido são insolúveis em água fria

Rebentamento dos grânulos é conseguido por aumento de temperatura - COZIMENTO

Forma granular dos Amidos



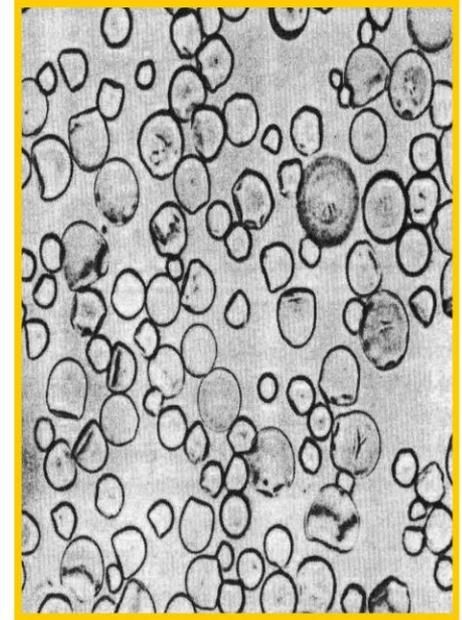
maíz



patata

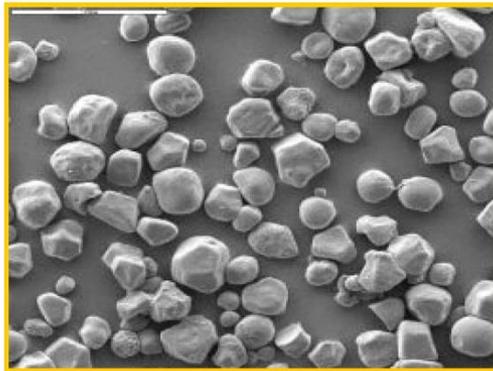


trigo

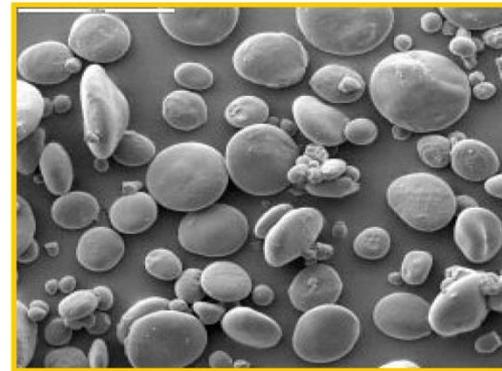


tapioca

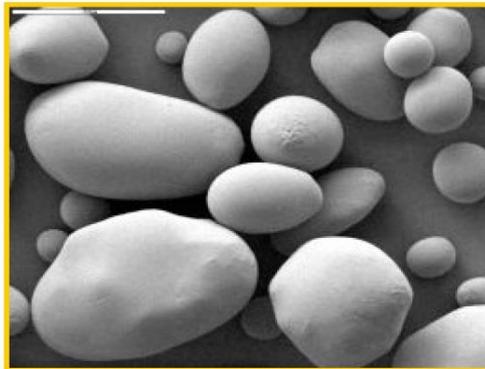
Forma granular dos Amidos



MAÍZ



TRIGO



PATATA

**Aumentos
x580**

Cozimento do Amido

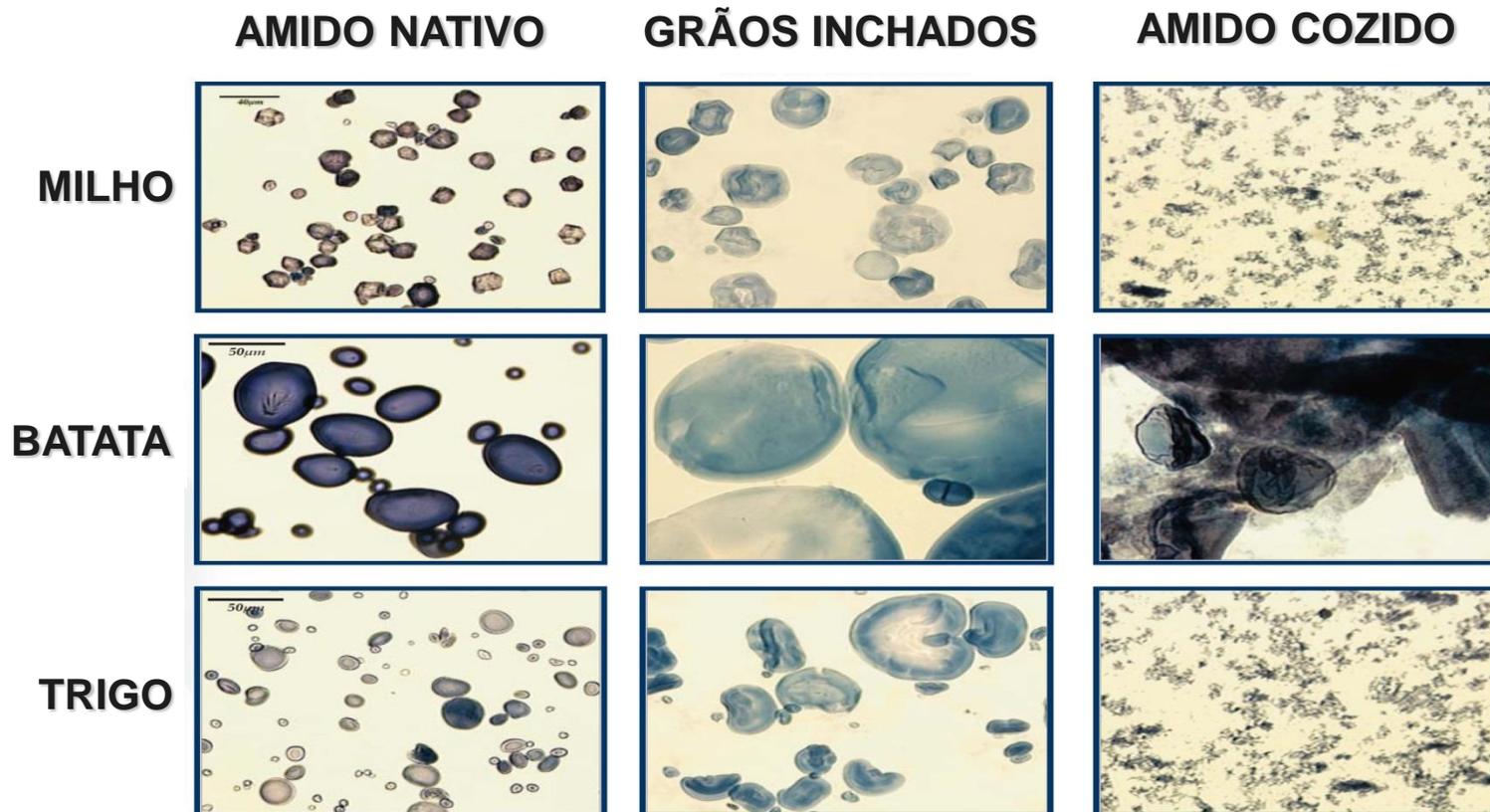
Ao aumentar a temperatura a viscosidade aumenta devido ao inchamento dos grânulos

Viscosidade máxima – Temperatura de GELIFICAÇÃO

Ao continuar o aquecimento os grânulos rebentam, diminuindo a viscosidade

Deixando arrefecer a viscosidade aumenta, terminando num estado de gelificação

Cozimento do Amido



Modificação química do Amido

Amidos modificados:

- Hidrolisado ácido
- Oxidado
- Catiónico – floculação, retenção, drenagem, resistência interna, veículo de agentes de colagem
- Aniónico
- Anfotérico
- Dextrinas
- ...

Amidos Catiônicos

Modificação obtida por substituição nucleofílica com aminas terciárias ou quaternárias

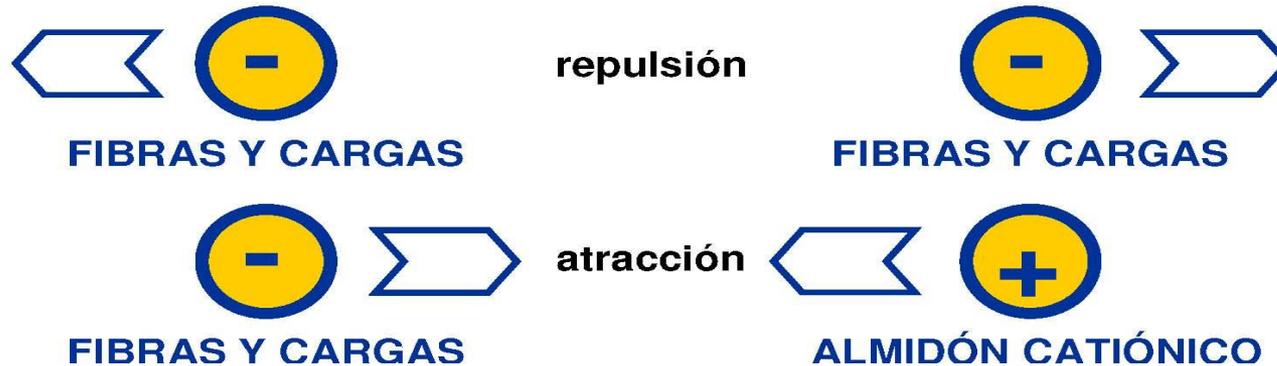
A adição de substituintes catiônicos à molécula de amido, melhora a sua retenção sobre as fibras

O grau de substituição pode variar entre 0.01 e 0.05

Influência sobre as resistências mecânicas, a retenção de finos e a drenagem

Aplicação de Amido de Massa Catiónico

Grande afinidade pela celulose e cargas minerais



Actua como **FLOCULANTE** e **AGENTE DE RETENÇÃO**

Aplicação de Amido de Massa Catiônico

Pontos de adição e dosagens típicas:

- para melhorar a retenção e a drenagem – adição no circuito curto – 0.2 a 0.3 %
- para melhorar as resistências físicas – adição na pasta espessa – 0.5 a 1.5 %

Permite utilizar mais cargas minerais ou fibras de menor qualidade

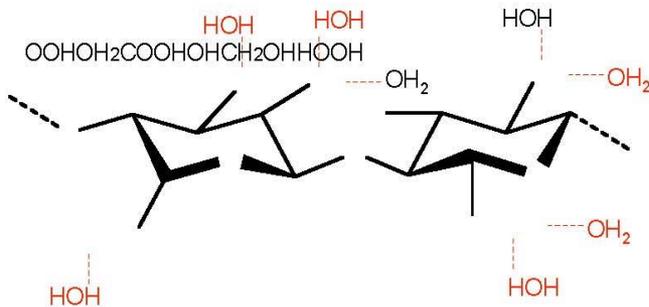
Melhora a coesão interna, a retenção de finos e pigmentos, a drenagem, a colagem e a velocidade de secagem

ADITIVOS > Agentes Colagem Interna

- Cargas Minerais: custo, resistências mecânicas e qualidade de impressão
- Amidos de Massa e coesão interna
- **Agentes de Colagem Interna e hidrofobia**
- Agentes de Retenção e formação da folha
- OBA's e Pigmentos na matizagem e branqueamento
- Amidos de Superfície e coesão superficial
- Agentes de Colagem Superficial e qualidade de impressão
- Outros Aditivos: biocidas, anti-espumas, reguladores de pH, sal, agentes de limpeza, etc

Hidrofilia vs Hidrofobia

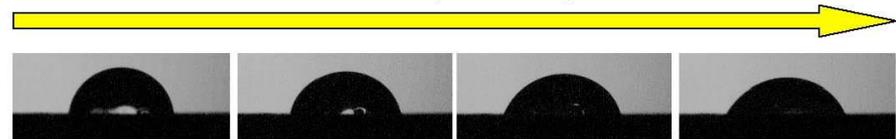
Carbohydrates, e.g. cellulose, are quite hydrophilic



... and so is Paper



Water absorption is very fast



Tipos de Agentes Colagem Interna

- Colofónia
- AKD (Alkyl Ketene Dimer)
- AnKD (Alkenyl Ketene Dimer)
- **ASA (Alkenyl Succinic Anhydride)**

Prós & Contras

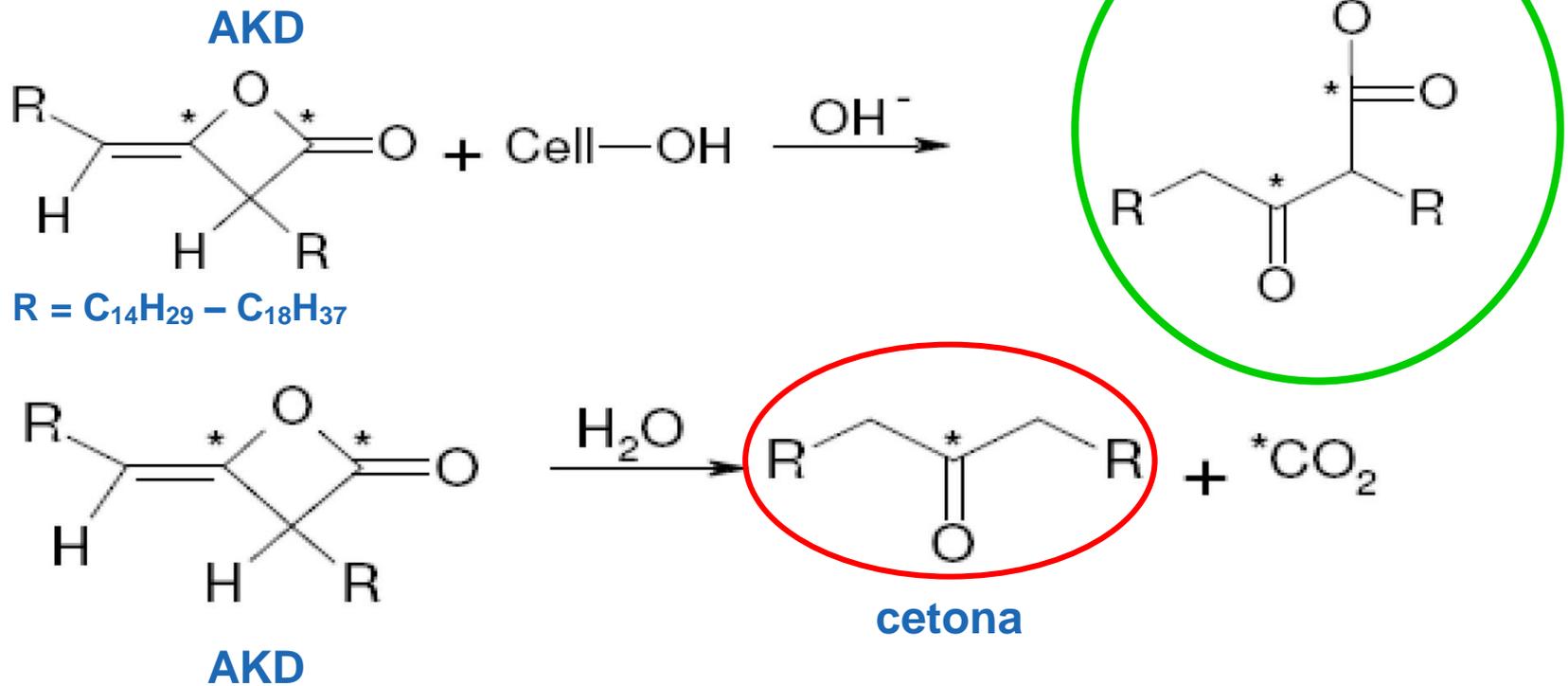
Função / Vantagens:

- Regular absorção água
- Compatibilidade com CaCO_3

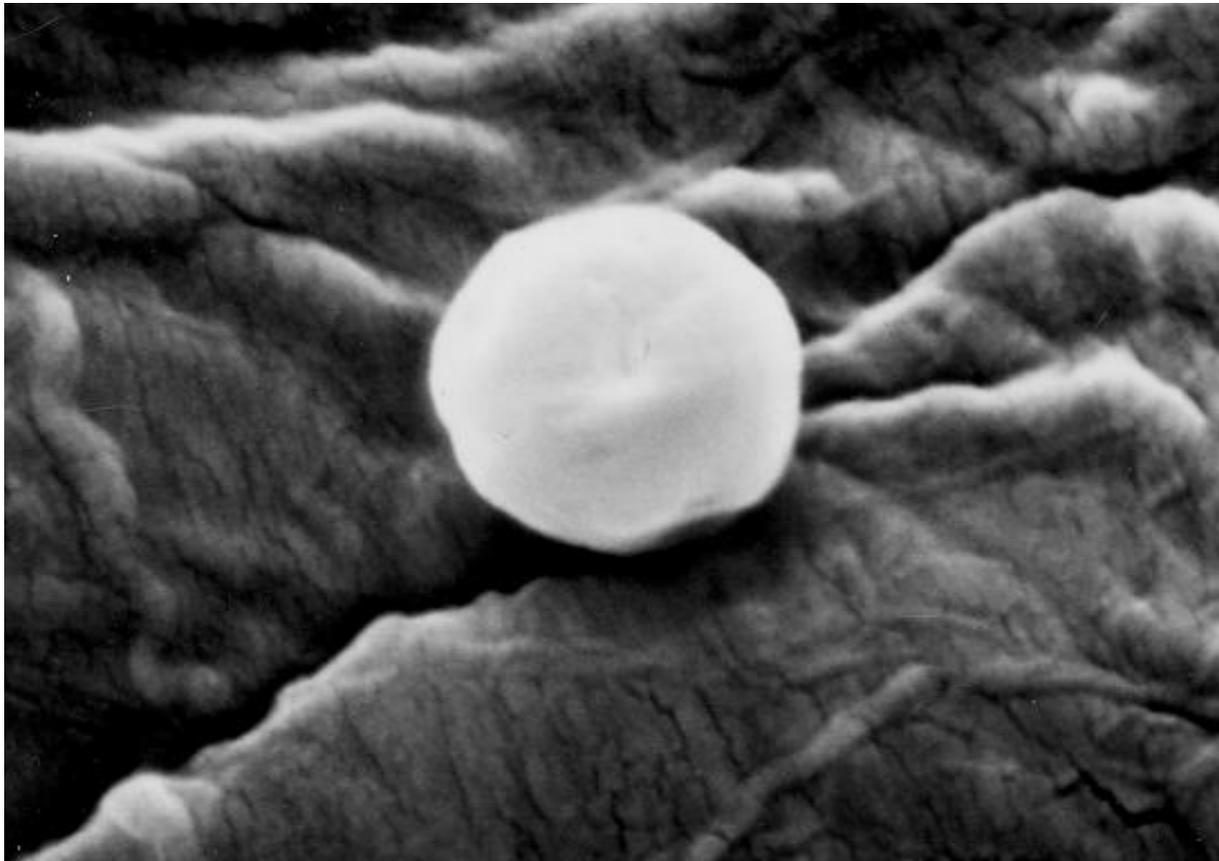
Problemas / Inconvenientes:

- ✗ Retenção fraca
- ✗ Perigo de contaminações PM
- ✗ Adesividade de toner
- ✗ Contaminação copiadoras Océ
- ✗ Menor uniformidade colagem
- ✗ Colagem final incompleta
- ✗ Menores coeficientes de atrito

Reacções com: Celulose e Água



AKD sobre superfície da fibra

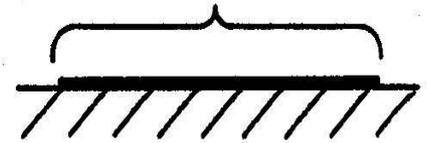
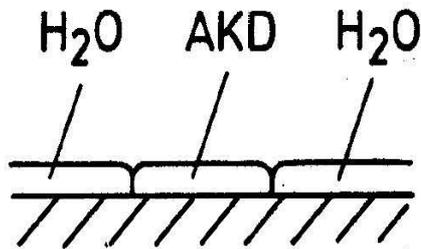
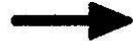
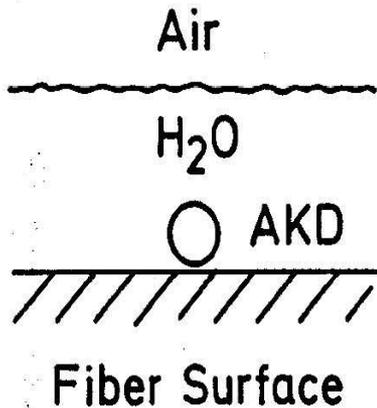


Mecanismo de Colagem

Deposition

Spreading

AKD-reaction
from a
monolayer



Prós & Contras

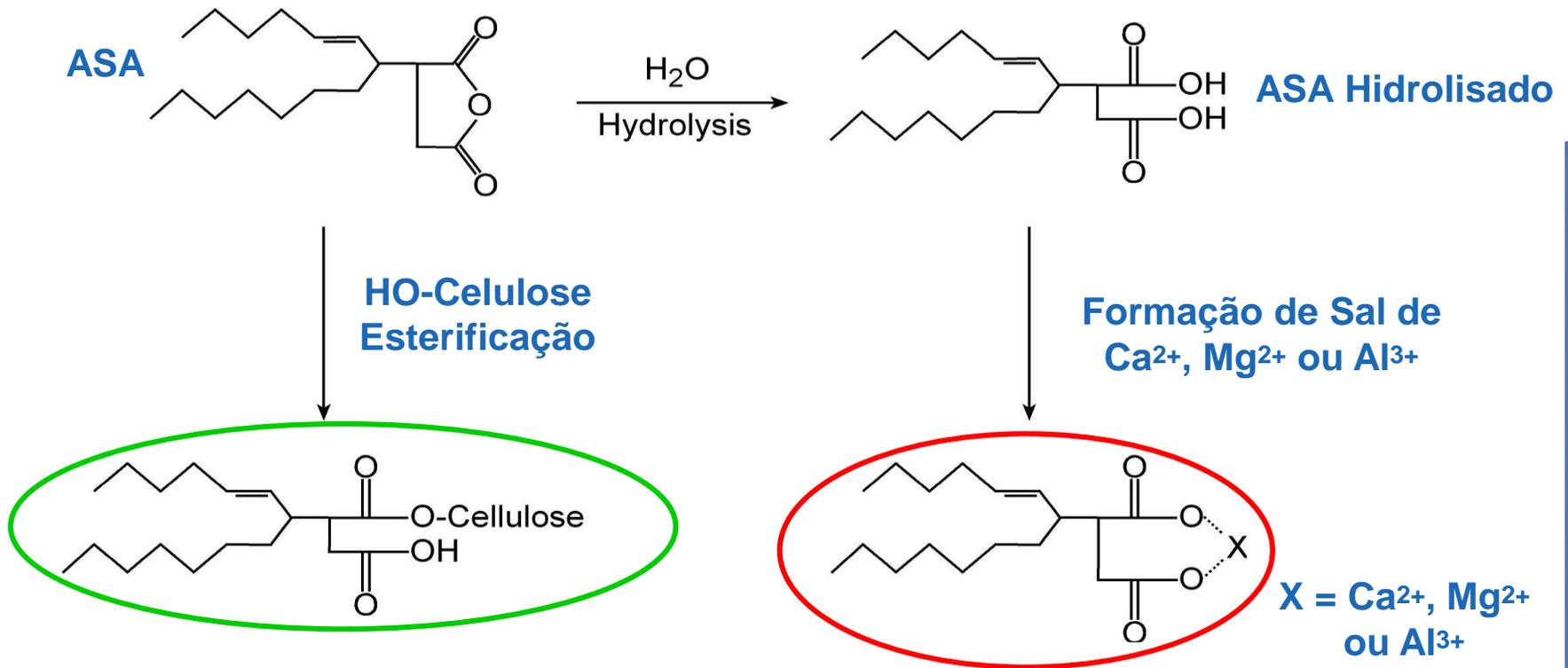
Função / Vantagens:

- Regular absorção água
- Impressão ink-jet
- Uniformidade de colagem
- Colagem total imediata

Problemas / Inconvenientes:

- ✘ Retenção fraca
- ✘ Alta velocidade hidrólise
- ✘ Perigo de contaminações PM
- ✘ Interferência com dispersantes e tensoactivos (anti-espumas)

Reacções com: Celulose e Água



C16 vs C18

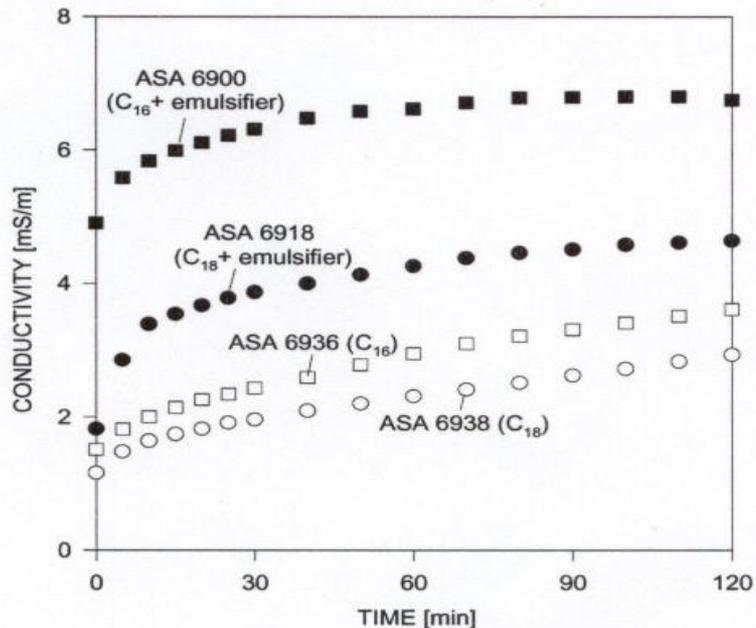
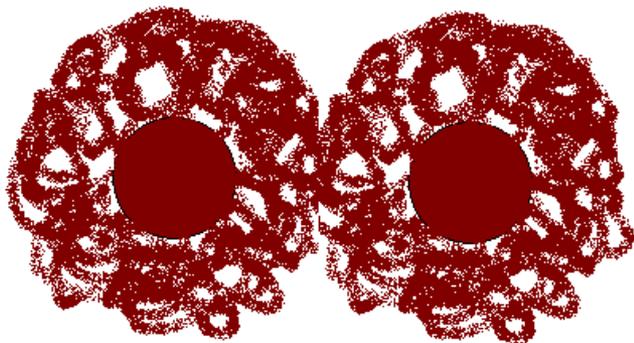


Figure 1 The influence of the hydrocarbon chain length and the presence of emulsifier on the speed of hydrolysis of 1wt.% aqueous emulsions of ASA at 45°C.

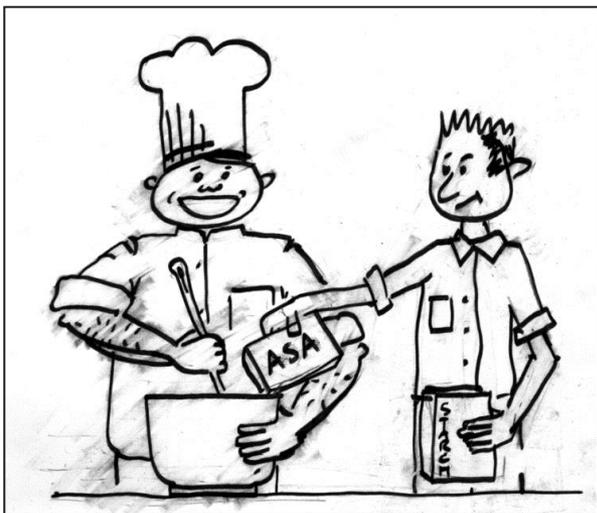
- Componentes:
 - ⊕ anidrido maleico
 - ⊕ α- olefina (C_nH(2n)); n = 16 ou 18
- C16 hidrolisa mais rapidamente que C18
- Uso de emulsificantes para proteger o ASA da hidrólise



Emulsificação de ASA



- Emulsão = mistura estável de líquido polar e líquido não polar
- Uso tradicional de amido catiónico como agente estabilizador / emulsificante
- Necessária elevada energia para obter uma distribuição estreita de tamanho das partículas



Unidade de emulsificação



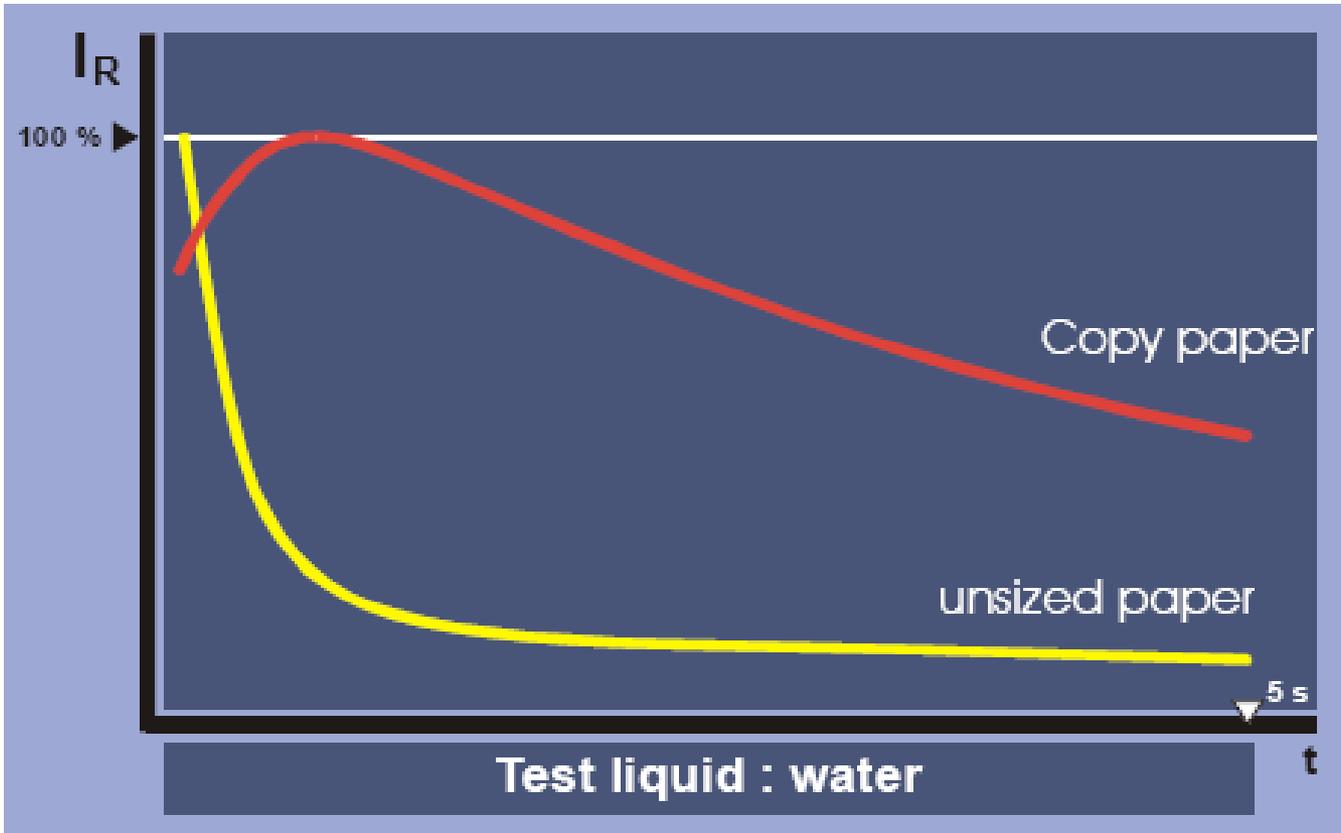
Medição de Cobb



PDA – Penetration Dynamics Analyzer



PDA – Penetration Dynamics Analyzer



1109 CNS 044

ADITIVOS > Agentes de Retenção

- Cargas Minerais: custo, resistências mecânicas e qualidade de impressão
- Amidos de Massa e coesão interna
- Agentes de Colagem Interna e hidrofobia
- **Agentes de Retenção e formação da folha**
- OBA's e Pigmentos na matizagem e branqueamento
- Amidos de Superfície e coesão superficial
- Agentes de Colagem Superficial e qualidade de impressão
- Outros Aditivos: biocidas, anti-espumas, reguladores de pH, sal, agentes de limpeza, etc

Prós & Contras

Função / Vantagens:

- Auxiliar e/ou Promover fixação de finos e filler
- Melhorar drenagem
- Águas brancas mais limpas
- Menor carga dos efluentes (questões ambientais)
- Recuperação de sólidos (questões económicas)

Problemas / Inconvenientes:

- ✗ Formação
- ✗ Permeabilidade ao ar
- ✗ (Resistências mecânicas)

Drenagem

REMOÇÃO DE ÁGUA				
Local	Consistência	Água	Fibra	Água Removida
	(%)	(kg)	(kg)	(kg)
Caixa Chegada	1.00	99.00	1.00	
Formador	20.00	4.00	1.00	95.00
Prensas	50.00	1.00	1.00	3.00
Secaria	95.00	0.05	1.00	0.95

Coagulação e Floculação

- **Coagulação** – formação de flocos pequenos, fracos e compactos.

Processo electrostático em que há redução do potencial de repulsão da dupla camada eléctrica.

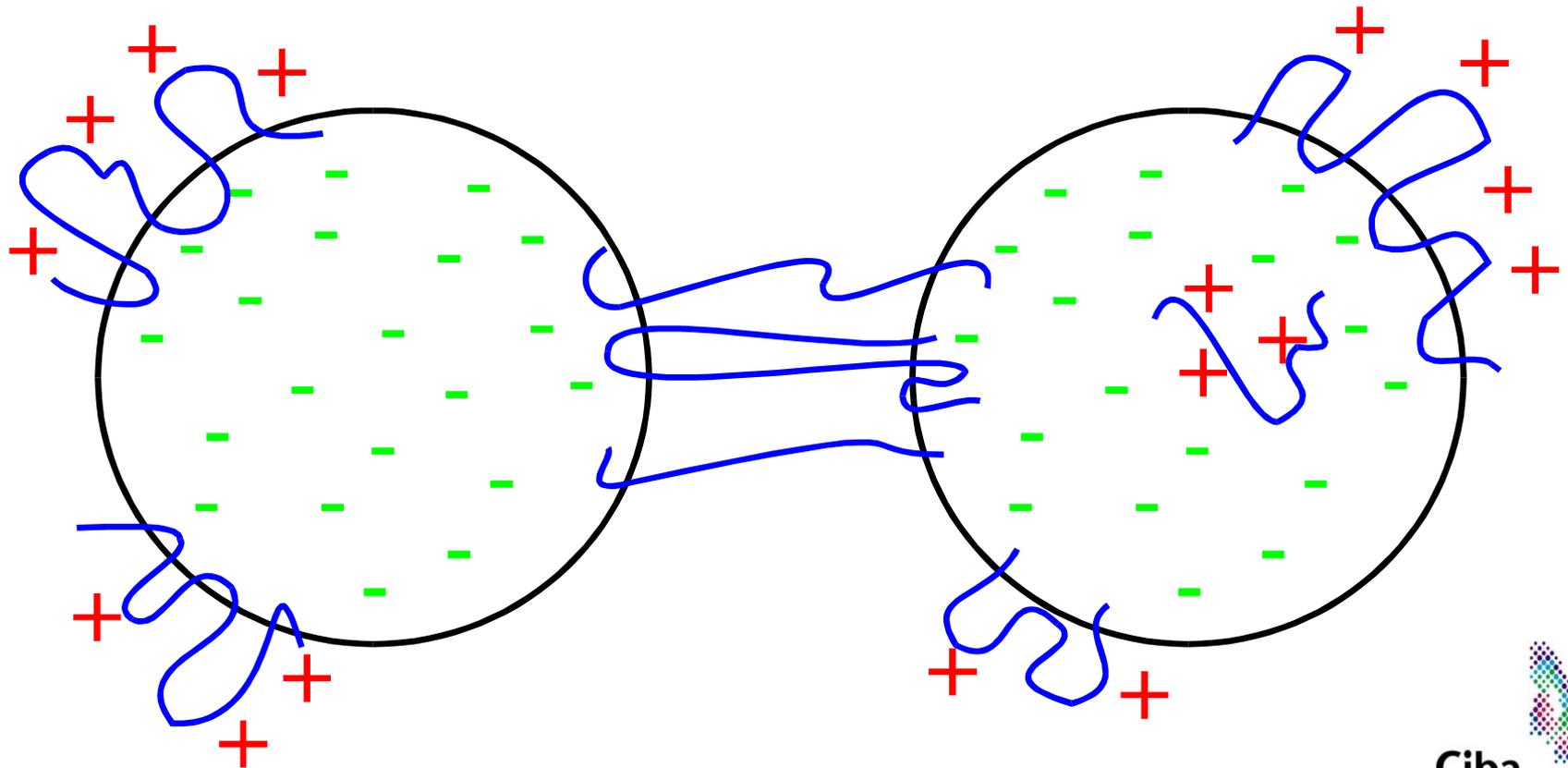
Predominam as forças de Van de Waals.

- **Floculação** – junção de várias partículas numa estrutura tridimensional porosa.

Utilização de produtos de alto peso molecular (amidos, polielectrólitos, ...) que servem de ponte entre as partículas.

Adsorção ou formação de agregados

Floculação – ligação por pontes



Factores que afectam a Floculação

A eficiência dos polímeros sintéticos é afectada por:

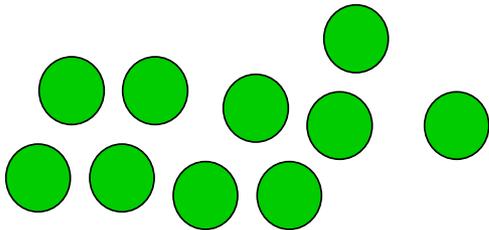
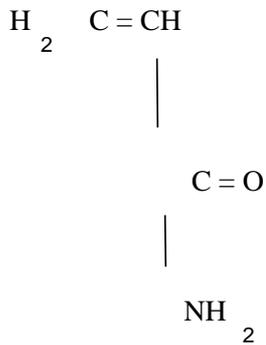
- Dosagem do polímero
- Agitação
- Tamanho da partícula de polímero
- Natureza iónica e peso molecular do polímero
- Consistência da pasta
- Temperatura
- ...

Sistemas de Retenção

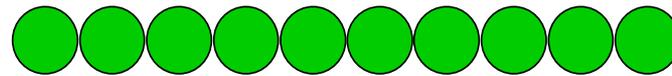
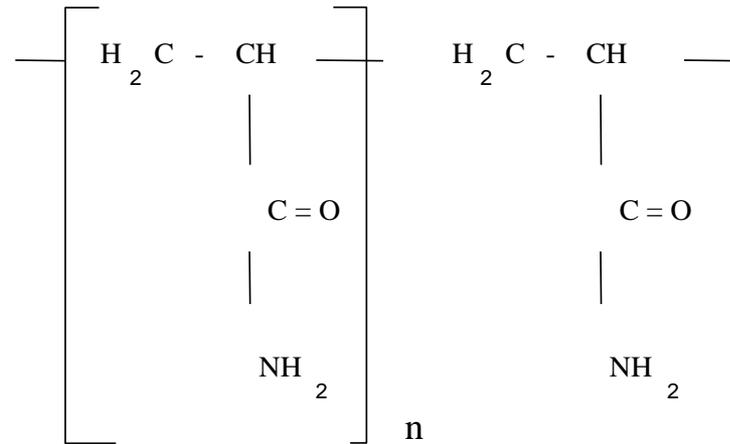
- **Simple:** poliacrilamida adicionada próximo da caixa de chegada (bastante usual – poliacrilamida catiónica)
- **Dual:** poliacrilamida adicionada antes de um ponto de forte agitação, seguido da adição de microfloculante próximo da caixa de chegada (bastante usual – poliacrilamida catiónica + bentonite aniónica – sistema Hydrocol)
- **Combinado (três componentes) -** poliacrilamida adicionada antes de um ponto de forte agitação, seguido da adição combinada de micropartículas inorgânicas e orgânicas (usual – sistema Hydrocol + micropolímero orgânico – Telioform)

Polimerização

ACRILAMIDA

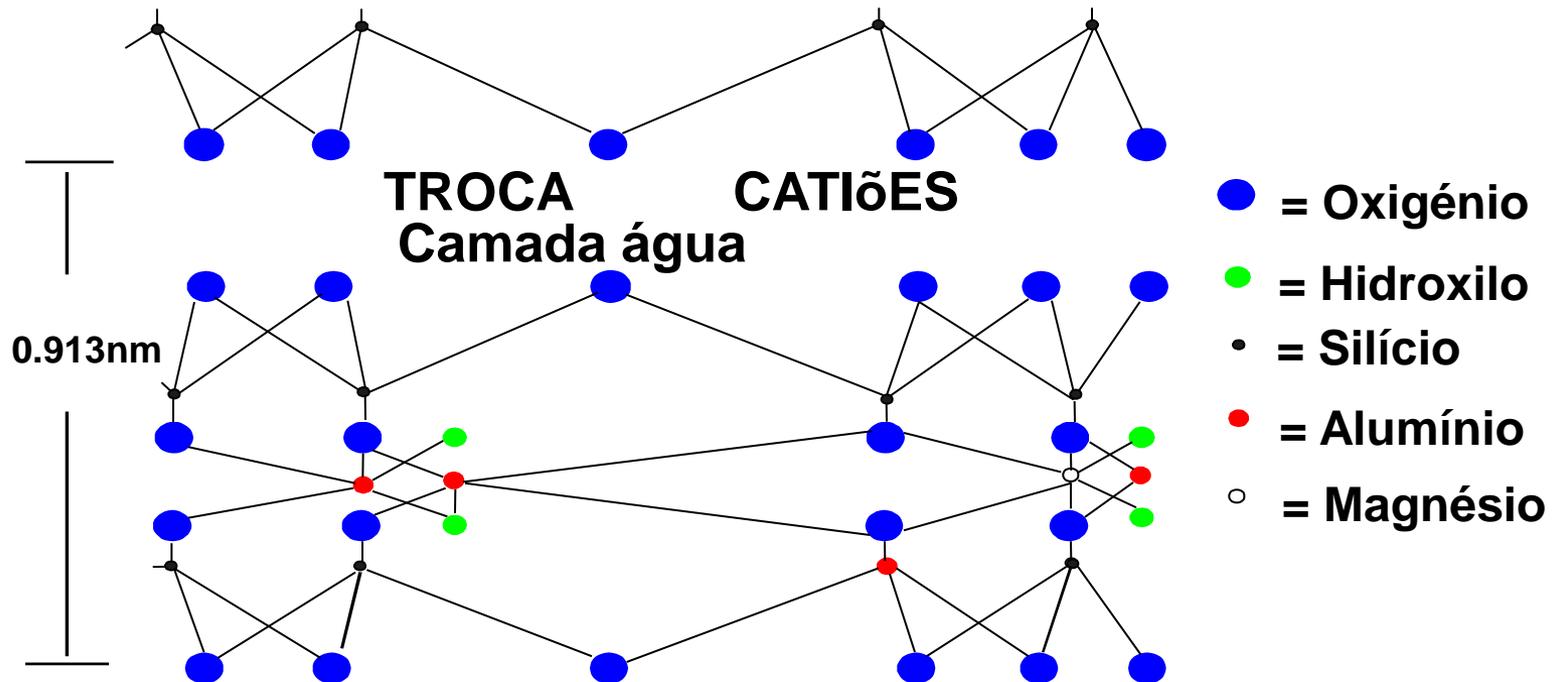


POLIACRILAMIDA

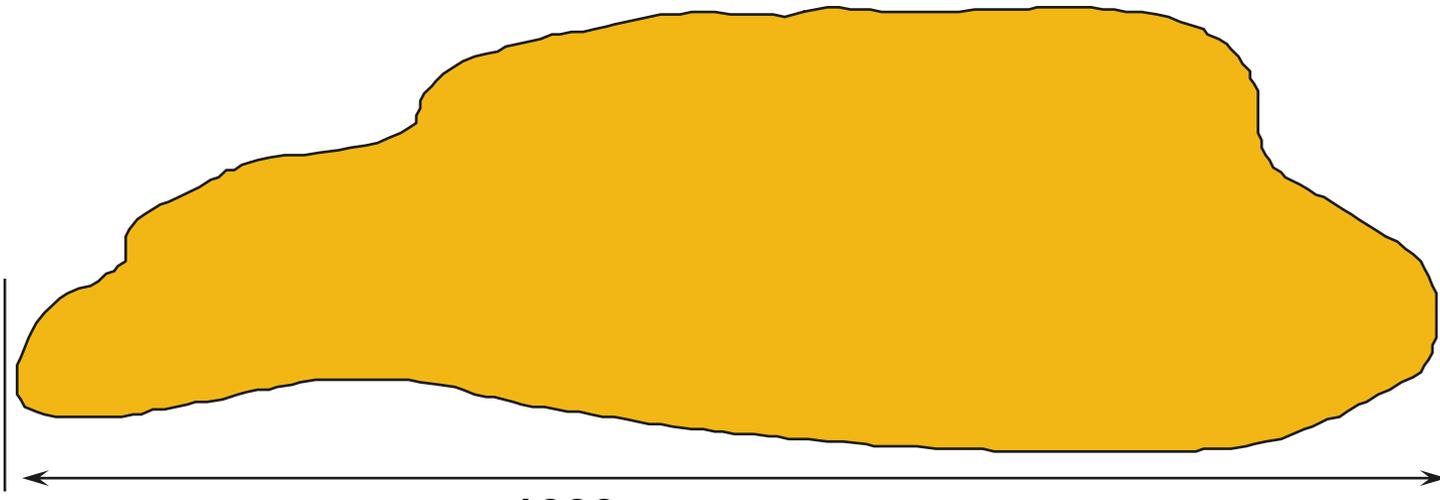


Bentonite

Montmorilonite – $\text{Al}_{12} \text{Si}_4 \text{O}_{10} (\text{OH})_2$



Cristal de Bentonite

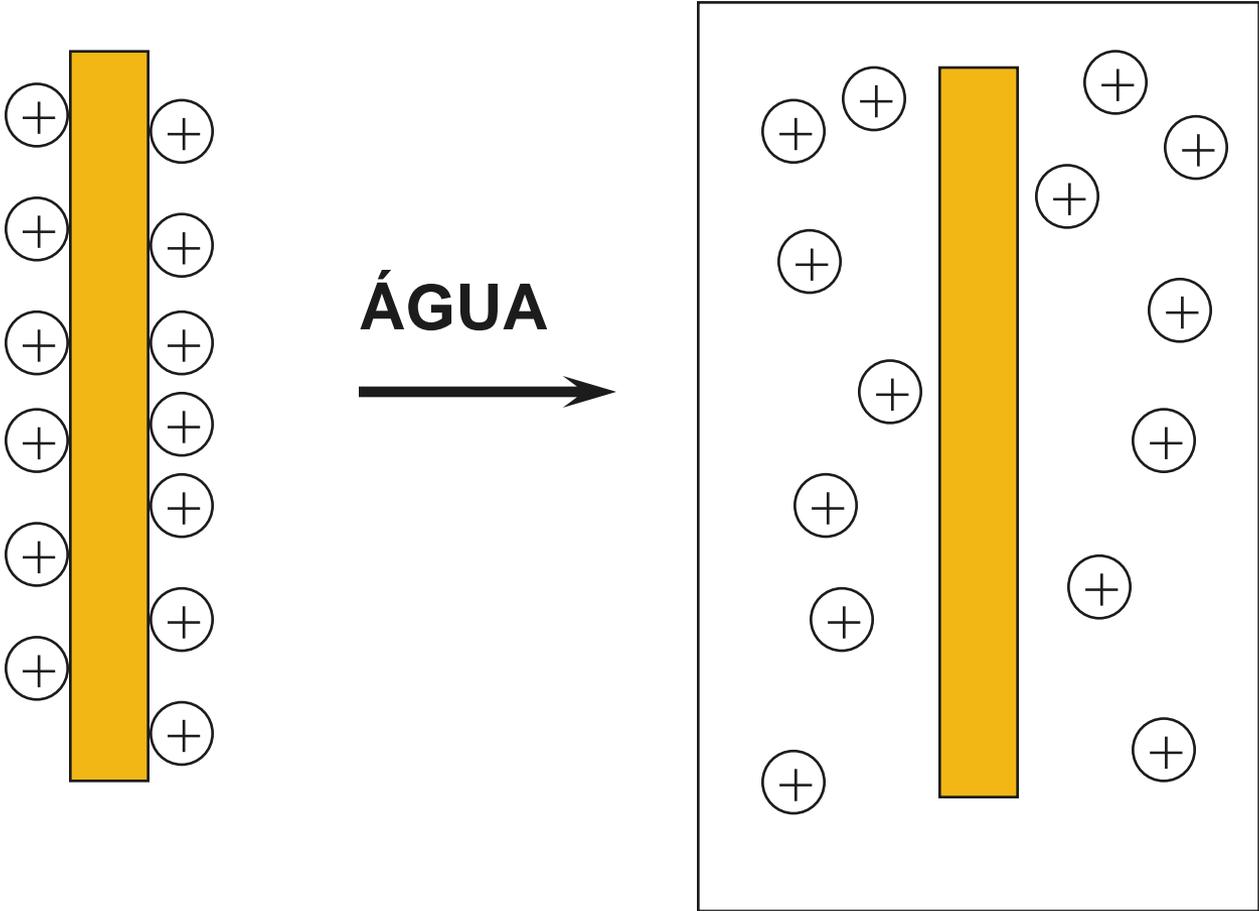


1000 nm
Vista topo

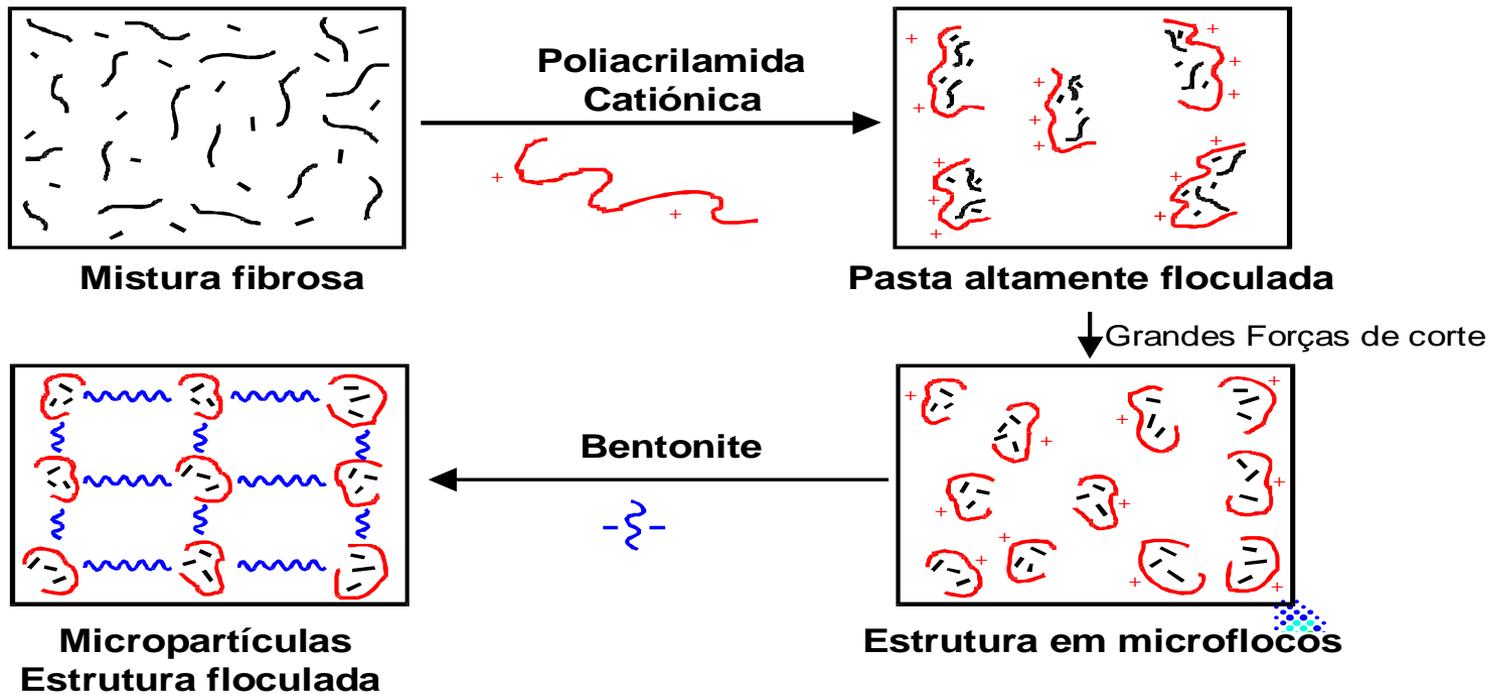


0.9 nm
Vista lateral

Hidratação da Bentonite



Sistema Dual



C

Sistema combinado de Retenção

Componentes:

- **Poliacrilamida catiónica – adição antes de um ponto de forte agitação: depuração, crivos**
- **Micropartículas aniónicas inorgânicas – adição próximo da caixa de chegada (bentonite, sílica, ...)**
- **Micropartículas aniónicas orgânicas – adição próximo da caixa de chegada (telioform, ?)**

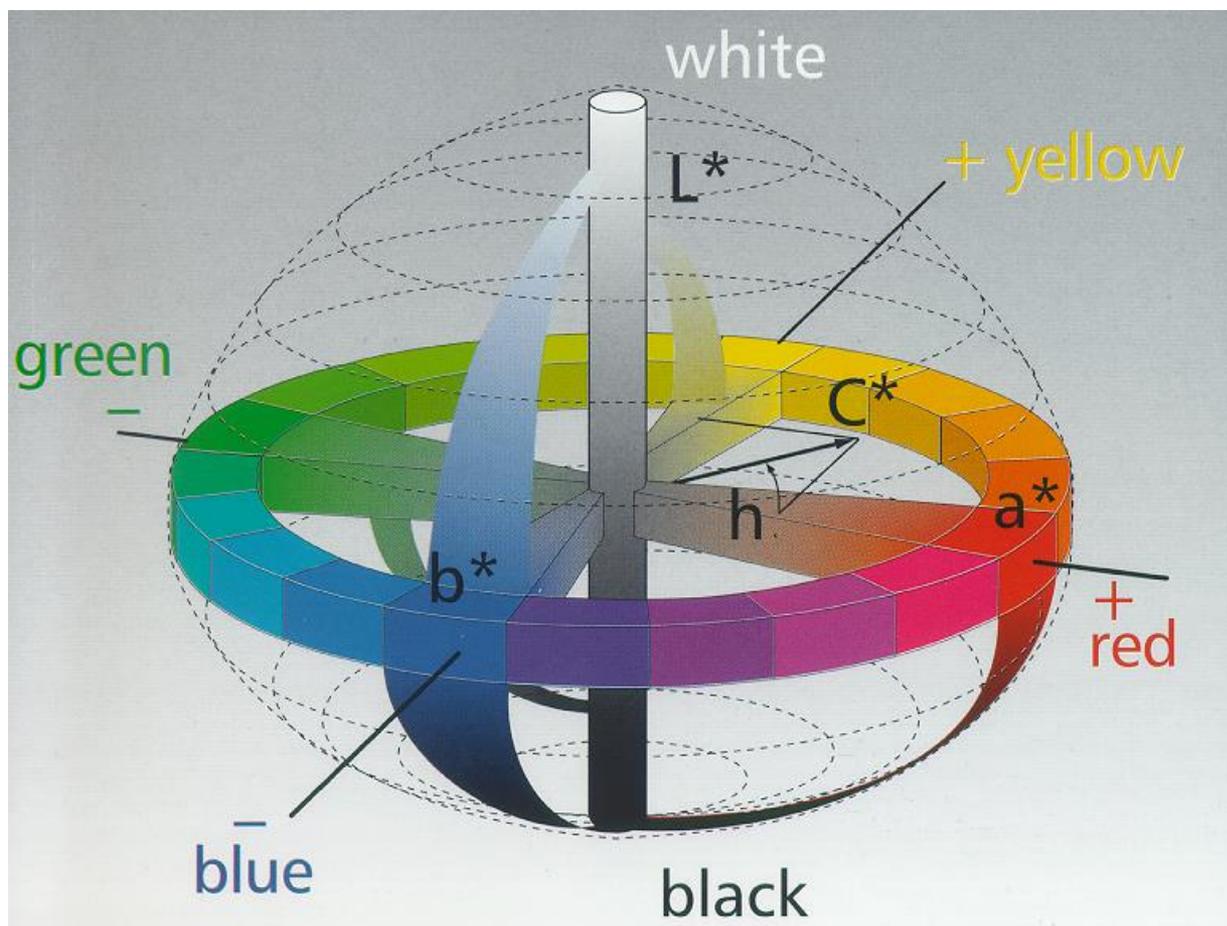
Resultados:

- **Permite actuar em separado na retenção (micropartículas orgânicas) e na drenagem (micropartículas inorgânicas)**
- **Impacto reduzido na formação, pois há menos dosagem de micropartículas**

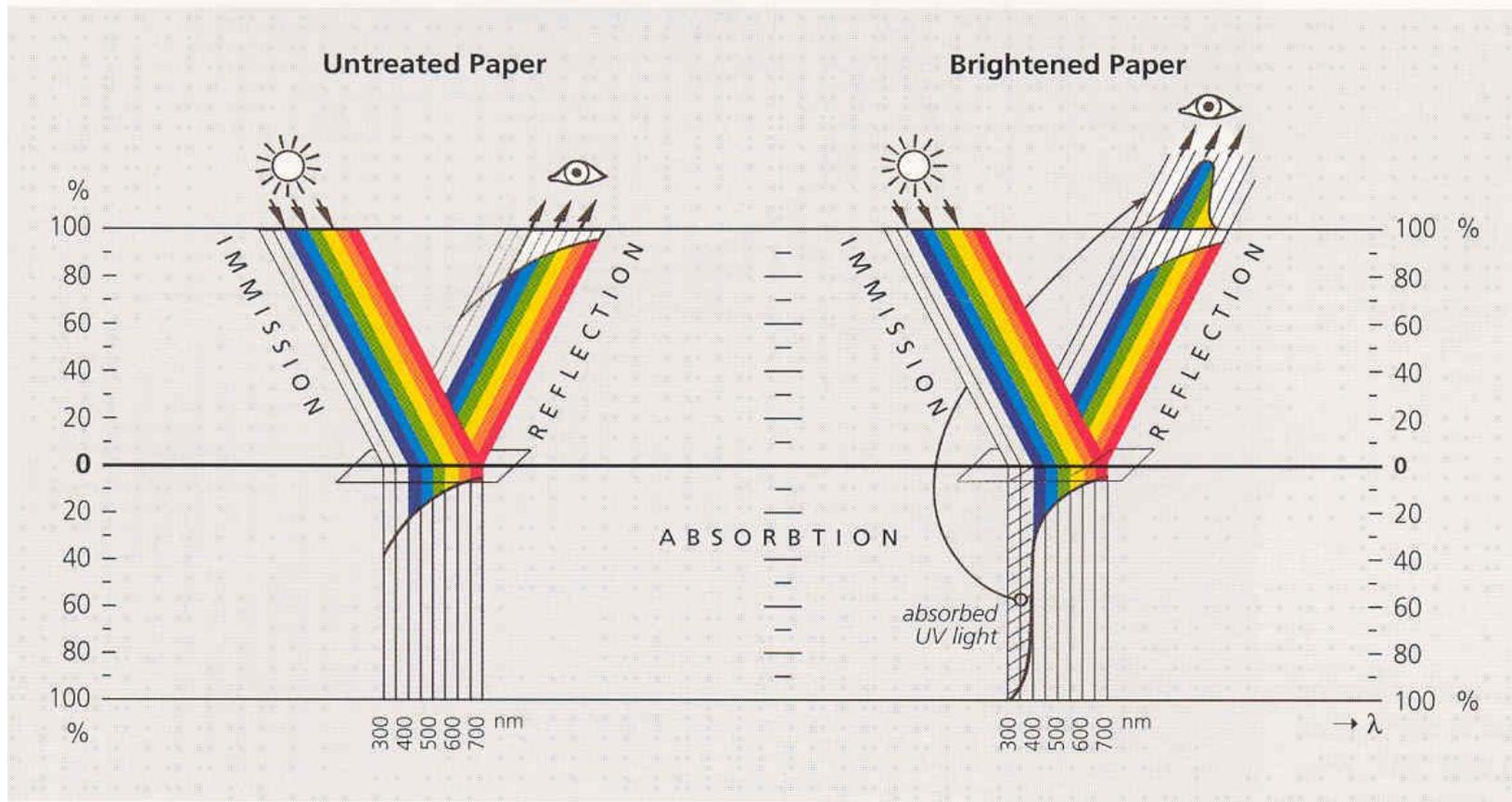
ADITIVOS > OBA's e Pigmentos

- Cargas Minerais: custo, resistências mecânicas e qualidade de impressão
- Amidos de Massa e coesão interna
- Agentes de Colagem Interna e hidrofobia
- Agentes de Retenção e formação da folha
- **OBA's e Pigmentos na matizagem e branqueamento**
- Amidos de Superfície e coesão superficial
- Agentes de Colagem Superficial e qualidade de impressão
- Outros Aditivos: biocidas, anti-espumas, reguladores de pH, sal, agentes de limpeza, etc

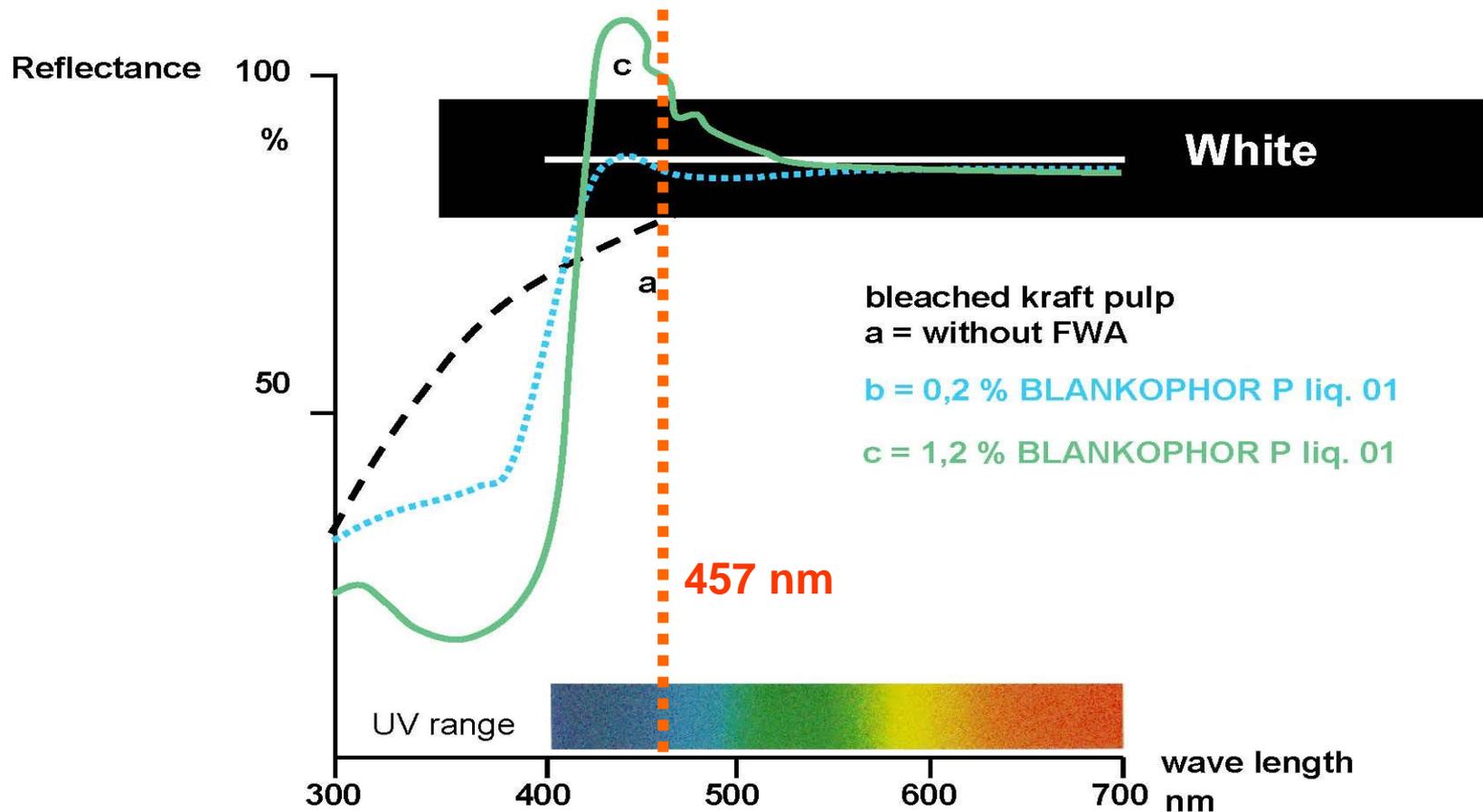
Cor - Sistema CIE L*, a*, b*



Mecanismo do branqueamento



Mecanismo do branqueamento



Prós & Contras

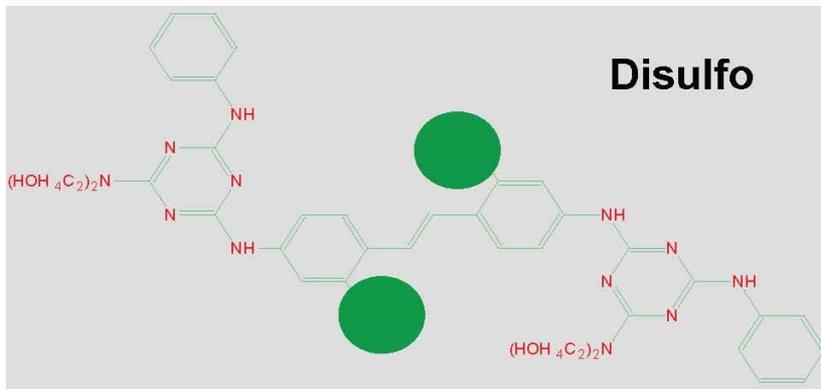
Função / Vantagens:

- Aumentar brancura

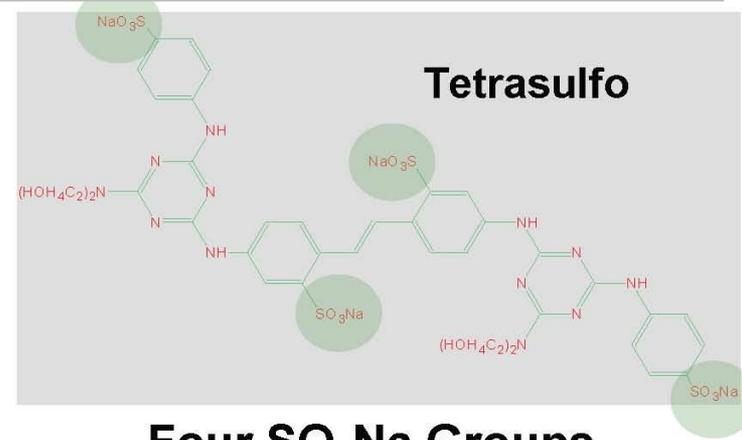
Problemas / Inconvenientes:

- ✘ Retenção
- ✘ Balanço de cargas
- ✘ Saturação
- ✘ Preço

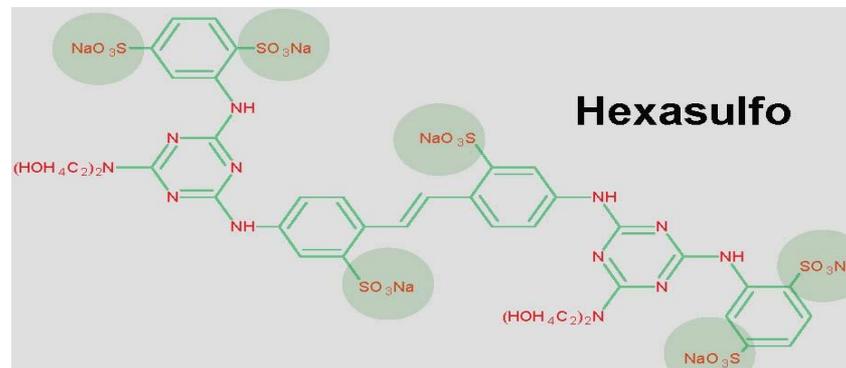
Ácido Estilbénico



Two SO₃Na Groups



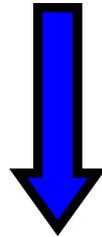
Four SO₃Na Groups



Six SO₃Na Groups

Tipos de Branqueadores Ópticos

- Dissulfônico
- Tetrassulfônico
- Hexassulfônico



Aumenta:

- Solubilidade
- Estabilidade a pH baixo
- Limite à saturação - esverdeamento

- Sem Ureia
- Com Ureia
- Solução
- Slurry

OBA's na Indústria Papeleira

Pontos de aplicação:

- Na massa – afectado por: brancura da pasta, tipo de branqueamento, lavagem da pasta, dureza da água, tempo de contacto / ponto de adição, consistência e pH da mistura de pastas, tipo de filler, polímeros catiónicos, outros aditivos, ...
- Na superfície – afectado por: tipo de aplicação, tipo de amido, pick-up de amido, brancura e pH do papel base, tipo de OBA, ligantes, outros aditivos, ...
- Revestimento

Prós & Contras

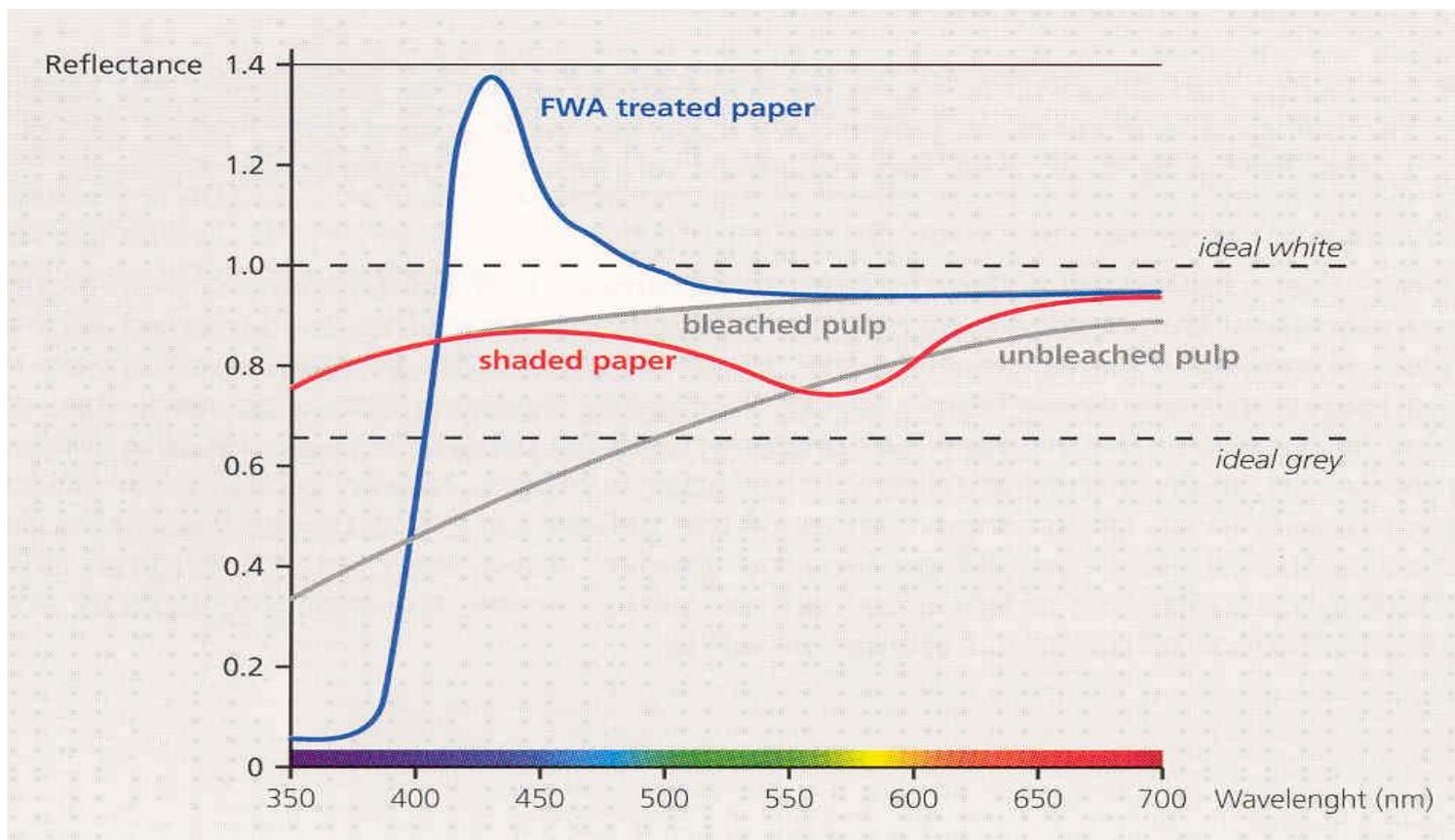
Função / Vantagens:

- Ajustar e fixar tonalidade do papel
- Solidez à luz
- Doseamento directo

Problemas / Inconvenientes:

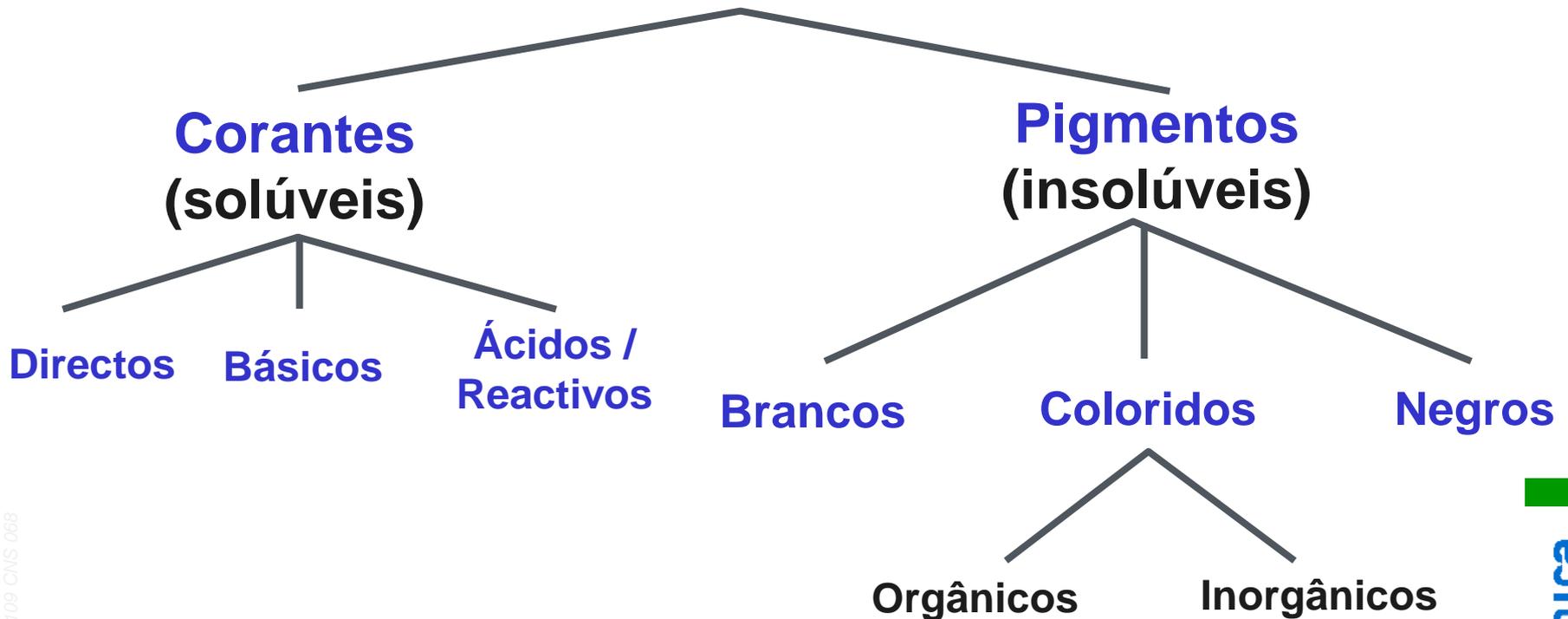
- ✘ Perigo de contaminação do papel (partículas secas)
- ✘ Retenção de cargas

Tonalidade



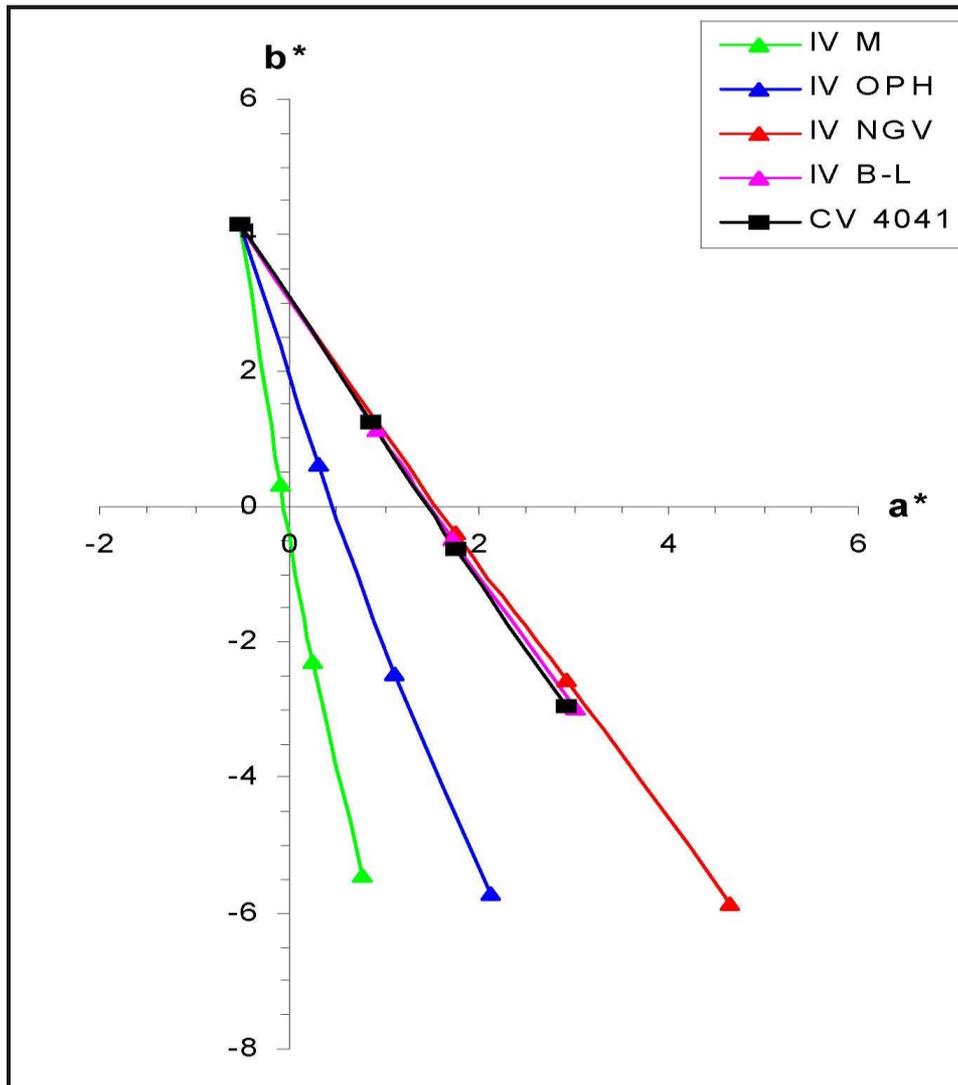
Tipos de Matizantes

MATIZANTES



Tipos de Matizantes

- **Pigmentos:** cristais praticamente insolúveis, sem carga até serem tratados com dispersantes aniónicos ou não iónicos
- **Corantes:** sais orgânicos, com uma porção aniónica e outra catiónica; facilmente dissociáveis em água



Comparação de Pigmentos Violeta

ADITIVOS > Outros Aditivos

- Cargas Minerais: custo, resistências mecânicas e qualidade de impressão
- Amidos de Massa e coesão interna
- Agentes de Colagem Interna e hidrofobia
- Agentes de Retenção e formação da folha
- OBA's e Pigmentos na matizagem e branqueamento
- Amidos de Superfície e coesão superficial
- Agentes de Colagem Superficial e qualidade de impressão
- **Outros Aditivos: biocidas, anti-espumas, reguladores de pH, sal, agentes de limpeza, etc**



THE
NAVIGATOR
COMPANY

Muito Obrigado

carlos.silva@thenavigatorcompany.com