

PRE-MIX DE BREU ESTERIFICADO-PAC NA COLAGEM INTERNA EM SISTEMAS NEUTRO-ALCALINOS

Ivan Rodrigues dos Santos¹, Gustavo Ventorim², José Cláudio Caraschi²

¹Ph.D. student, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, Brazil.

²Professor Ph.D., Universidade Estadual Paulista, Itapeva, Brazil.

ABSTRACT

Due to economic globalization, there is the natural need to improve the production processes. In this sense, there is a search for more economic, more effective and more efficient processes, in addition to environmentally friendly. It is most common to use rosin emulsions under mildly acidic conditions, e.g. between pH value of about 4.5 and 6. However, papers produced in higher pH shows better properties such as strength and viscosity. Rosin-based size does not depend on covalent bond formation; and traditional sizing agents do not have on-machine size development problems. Therefore, it is very interesting and valuable to explore high efficiency technologies for rosin size used under neutral-alkaline papermaking conditions. Numerous investigations were carried out by different research groups to develop new sizing agents or special sizing processes for efficient application of rosin size under neutral-alkaline papermaking conditions. The proposed research aims to study the premixing of glycerol esterified rosin-PAC, thus uniting the two fronts of the most promising research in order to enable the use of rosin-based products in neutral alkaline process. The efficiency tests were evaluated simulating an industrial production of paper card with all wet-end chemicals. The quality parameters analyzed were Cobb test, Edge wicking peroxide and Edge wicking lactic acid. The results showed that the values are within the range accepted by the companies in the production of paper card.

Keywords: Rosin sizing. Paper card. Alkaline process.

1. INTRODUÇÃO

O termo colagem interna é usado por técnicos da área de produção de papel para descrever a prática de adição de produtos químicos visando aumentar a resistência do papel à absorção de água e/ou outros fluidos. Isto ocorre devido à alteração da energia livre da superfície da celulose, cujo motivo pode ser atribuído aos grupos hidroxila (devido à tendência de formar ligações de hidrogênio). O nível de colagem deve ser ajustado de acordo com os padrões de qualidade exigidos pelo tipo e finalidade do papel. A tendência é que papéis para embalagem necessitem de um maior grau de hidrofobicidade, portanto um maior nível de colagem enquanto que papéis de impressão e escrita necessitam de um nível de colagem mais ameno, visto que deve haver higroscopicidade suficiente para a fixação da tinta, seja de escrita ou impressão.

As principais funções de colagem são prevenir o espalhamento da tinta de impressão, ou de escrever, sobre o papel; tornar o papel mais resistente à penetração de umidade, sem torná-lo totalmente impermeável; tornar o papel mais consolidado e mais rígido; aumentar a retenção de fibras, cargas e outros materiais adicionados ao papel.

Durante muito tempo o sistema breu/alumina foi utilizado como agente de colagem interna do papel. Com o advento de sistemas alcalinos de produção, tornou-se necessário utilizar novos reagentes como o AKD (dímero de alquil-ceteno) e o ASA (anidrido alquenil succínico), pois o breu saponifica em meio alcalino e não permite a utilização de *fillers* de carbonato de cálcio (*filler* mais viável econômica e tecnologicamente) como os 2 agentes supracitados. Com o

intuito de viabilizar a utilização do breu em sistemas de produção com pH alcalinos, pesquisadores têm realizado modificações tanto na estrutura do breu como na composição do mix a ser adicionado como agente de colagem no papel.

O presente trabalho foi realizado com papel cartão de embalagens Tetra Pak e teve como objetivo modificar uma cola industrial à base de breu de forma a possibilitar sua utilização em meio alcalino através da esterificação do breu seguida de pré-mixagem com policloreto de alumínio.

O breu convencional utilizado em sistemas ácidos de produção de papel não podem ser utilizados em condições de pH neutro ou alcalino. Entretanto, pesquisas têm sido realizadas, modificando-se os agentes de colagem à base de breu (*rosin sizes*) no sentido de viabilizar sua utilização também em processos de pH neutro/alcalino.

Existem vários motivos para viabilizar o uso deste tipo de composto em sistemas alcalino de produção de papel, dentre eles a facilidade de operação e obtenção, apresentam uma curva de colagem gradual, não dependem da formação de ligações covalentes, são compatíveis com *wet-end additives*, etc.

Hisken et al. (1989) e Katz et al. (2003) estudaram os efeitos da aplicação de sistemas polyaluminum chloride (PAC)/breu e alum/breu na colagem interna de papel. Resumidamente, os pesquisadores registraram as seguintes conclusões:

- Para ambos os sistemas, PAC/rosin e alum/rosin, uma pré-mixagem torna a colagem muito mais eficiente; a proporção ideal de PAC/breu é de 1,0:1,0 e alum/breu é de 1,5:1,0.

- Durante a pré-mixagem alum/breu, quanto menor a concentração e a temperatura de premixagem, melhor a colagem do papel.

Baseando-se nas pesquisas que utilizam breu esterificado e nas pesquisas que mostram que um premix de breu:PAC apresenta melhores resultados do que colagem reversa e convencional, propôs-se fazer uma união destas pesquisas e utilizar uma cola industrial como base.

2. MÉTODOS

Os materiais utilizados na pesquisa e suas propriedades são apresentados abaixo.

Cola de breu comercial: A cola utilizada durante a pesquisa foi a mais utilizada industrialmente. Trata-se de uma emulsão catiônica de breu fortificado com ácido fumárico a 35% de teor de sólidos e tamanho médio de partículas de 1 μm .

Glicerina: A glicerina utilizada é bi-destilada (99% de pureza) e foi fornecida pela Cargill como amostra.

Policloreto de alumínio: O agente "mordant" utilizado no pré-mix com cola de breu foi o PAC. Trata-se de uma solução amarelada límpida, com cheiro insignificante, completamente solúvel em água (a 20°C) e insolúvel em solventes orgânicos.

Químicos adicionais: Utilizou-se amido catiônico proveniente da linha de cobertura da MP9 - Klabin Monte Alegre, agente de resistência a seco e AKD como químicos adicionais.

Polpa de celulose: A polpa de celulose utilizada foi fornecida pela empresa Klabin S/A. Trata-se de um mix branqueado (90 %ISO) e refinado (40°SR) de 80% de fibras curtas e 20% de fibras longas utilizado para a produção da camada de cobertura do papel cartão produzido na MP9 da unidade de Monte Alegre-PR.

Os métodos utilizados durante a pesquisa estão descritos abaixo.

Preparação da cola: Primeiramente fez-se a reação da emulsão de cola com a glicerina em razão molar de 2:1 (excesso) para esterificação do breu em um béquer com agitação e temperatura de 90°C durante 1h. Depois foi realizado o pré-mix da mistura com o PAC em razões molares de 0,5, 1,0 e 1,5 mol de PAC por mol de breu (considerando a massa molecular do ácido abiético). As condições de pré-mix foram as mesmas utilizadas por ZOU et al. (2004).

Aplicação da cola: Primeiro foi ajustada a concentração mássica da polpa para 0,5%. Os cálculos para aplicação de químicos foram feitos considerando-se kg de químicos (tal qual) por tonelada de polpa absolutamente seca. As dosagens são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Dosagens utilizadas durante a aplicação

Dosagens								
		AKD	Cola comercial	Breu Ivan	PAC	Caulim	Amido	Sílica
	Amostra	Kg/ton	Kg/ton	Kg/ton	Kg/ton	Kg/ton	Kg/ton	Kg/ton
pH 7	Branco 1				4,01	24,84	2,39	0,8
	2		3,82		4,01	24,84	2,39	0,8
	3			3,82	4,01	24,84	2,39	0,8
	4	0,6			4,01	24,84	2,39	0,8
	5	0,6	3,82		4,01	24,84	2,39	0,8
	6	0,6		3,82	4,01	24,84	2,39	0,8
pH 7,5	Branco 7				4,01	24,84	2,39	0,8
	8		3,82		4,01	24,84	2,39	0,8
	9			3,82	4,01	24,84	2,39	0,8
	10	0,6			4,01	24,84	2,39	0,8
	11	0,6	3,82		4,01	24,84	2,39	0,8
pH 8	Branco 12			3,82	4,01	24,84	2,39	0,8
	13				4,01	24,84	2,39	0,8
	14		3,82		4,01	24,84	2,39	0,8
	15			3,82	4,01	24,84	2,39	0,8
	16	0,6			4,01	24,84	2,39	0,8
	17	0,6	3,82		4,01	24,84	2,39	0,8
	18	0,6		3,82	4,01	24,84	2,39	0,8

As aplicações foram feitas com seringas com intervalos de 5 segundos entre os químicos. Ao término da aplicação foi mantida a polpa já com os químicos em agitação por 15 segundos antes da formação da folha. A folha foi formada com gramatura de 100 g/m² e posteriormente seca em secador de cilindro a 125°C durante 8 minutos (4/4).

Eficiência de colagem: Os parâmetros de eficiência de colagem analisados foram Cobb test, Edge wicking - peroxide e Edge wicking - lactic acid. A mais importante aplicação deste teste é nos papéis cartões utilizados em embalagem Longa Vida, que ficam em contato com sucos; leite e derivados; e outros líquidos.

O Cobb test foi realizado de acordo com a norma Tappi T-441 e os testes de edge wicking conforme o procedimento:

1. Cortam-se corpos-de-prova de tamanho de 25 por 15 centímetros.
2. Identifica-se a amostra.
3. Depois de cortadas e identificadas, as amostras foram acondicionadas na estufa durante quinze minutos aproximadamente, a uma temperatura de 105°C. Passado o tempo de cura, as amostras foram deixadas à temperatura ambiente por mais quinze minutos, para climatização. O tempo de cura é necessário para simular o tempo que a cola utilizada no cartão leva para alcançar todo a sua capacidade de repelência à água.
4. Na finalização da preparação das amostras, elas foram divididas em dois corpos-de-prova que foram plastificados com fita de poliéster nas duas faces em uma plastificadora e em seguida cortados numa guilhotina no formato padrão para este teste, que é de 2,5centímetros de largura por 7,5 centímetros de comprimento.

Após a plastificação e o corte final, um dos corpos-de-prova foi destinado ao teste com ácido láctico, outro ao teste com peróxido.

O teste de Edge Wicking Peróxido tem como objetivo avaliar a quantidade de peróxido de hidrogênio absorvido pelas bordas dos corpos-de-prova.

Nele os dez corpos-de-prova, após serem pesados individualmente em balança analítica, com precisão de 0,001g, são colocados em um suporte de porcelana, que é então submerso em um

equipamento específico para este teste. Neste equipamento há uma solução de peróxido de hidrogênio a 35%, e estando à uma temperatura de $70 \pm 1^\circ\text{C}$. Ao se colocar o suporte de porcelana com os corpos-de-prova, a solução deverá cobrir as amostras numa altura de um centímetro.

As amostras permanecem sob esta solução por 10 minutos. Após isto são retiradas, colocadas entre folhas de papel absorvente, e pressionadas levemente entre as folhas. Procedimento necessário para se retirar o excesso de peróxido de hidrogênio presente sobre as amostras. Retirado o excesso as amostras são novamente pesadas.

Com a massa inicial e a massa final de cada corpo-de-prova, mais o valor da espessura do cartão, é possível se calcular a quantidade de peróxido de hidrogênio absorvido. A equação utilizada para o cálculo é:

$$E_{wp} = \frac{(M_f - M_i) \times 5}{\frac{e}{1000}}$$

Onde,

E_{wp} é o valor de peróxido absorvido dado em $\text{kg/m}^2 \cdot 10\text{min}$;

M_f e M_i são, respectivamente, as massas finais e iniciais dos corpos-de-prova, expressas em g;

e é o valor da espessura do cartão;

5 é o fator de conversão do perímetro do corpo-de-prova de 0,2m para 1m;

1000 é o fator para conversão de μm para mm.

Esta fórmula também é válida para o Edge wicking lactic acid, que é realizado colocando-se os corpos-de-prova em ácido láctico a 1% durante 60 minutos.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Cobb test

Os resultados de Cobb test são apresentados na Figura 1 e mostram um melhor desempenho da nova cola quando comparado à cola industrial e pouca variação em função do pH, o que mostra ser possível trabalhar com um $\text{pH} = 8,0$ para este parâmetro.

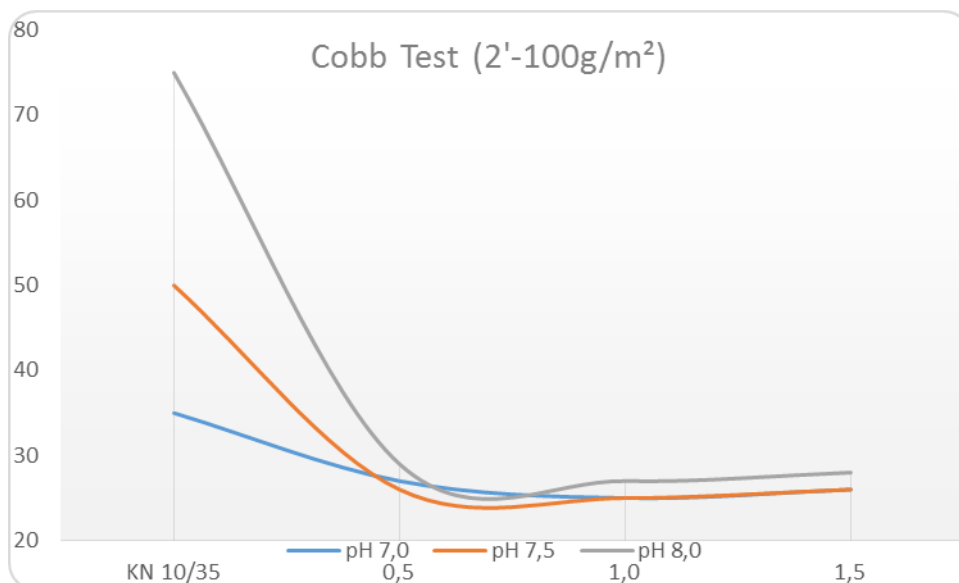


Figura 1 – Resultados de Cobb test para diferentes pH's.

Os resultados mostram o valor de Cobb test de 3 pré-mixes (0,5:1,0; 1,0:1,0; 1,0:1,5) e da cola industrial escolhida como base em diferentes faixas de pH. Quanto menor o valor de Cobb,

melhor o desempenho da cola, pois menor a absorção da água pelo papel. O pré-mix que apresentou melhor resultado foi de 1,0:1,0. Todos os pré-mixes apresentaram melhores resultados de Cobb quando comparados à cola industrial sem a modificação proposta, o que evidencia a melhoria para a nova cola.

3.2 Edge Wicking Peroxide

Os resultados de Edge wicking peroxide são apresentados na Figura 2 e mostram a eficiência maior para o mix 1:1 de breu esterificado para PAC.

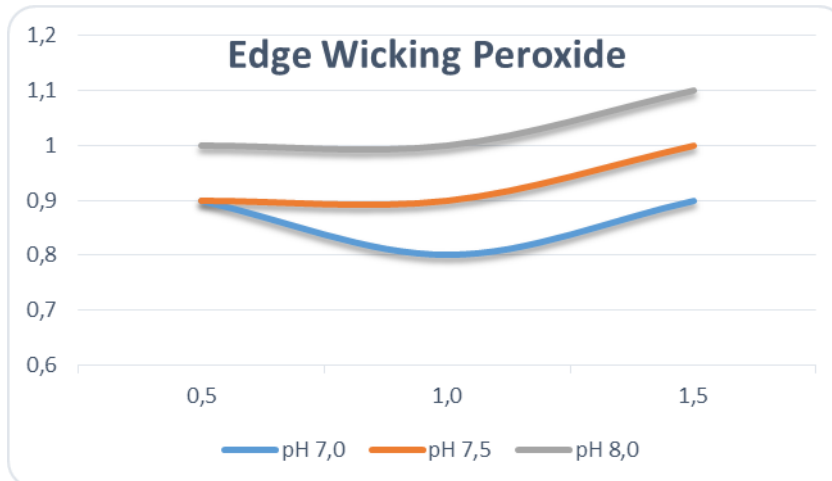


Figura 2 – Resultados de Edge wicking peroxide para diferentes pH's.

Os resultados mostram o valor de Edge Wicking Peroxide (EWP) de 3 pré-mixes (0,5:1,0; 1,0:1,0; 1,0:1,5) em diferentes faixas de pH. Quanto menor o valor de EWP, melhor o desempenho da cola, pois menor a absorção de peróxido pelo papel cartão, pois o mesmo é exposto a um banho de peróxido de hidrogênio para esterilização, pois o mesmo é utilizado para produção de embalagens Tetra Pak.

Os pré-mixes que apresentaram melhores resultados foram de 1,0:1,0 e 0,5:1,0, sendo que para o teste de Tukey estes dois não diferiram entre si.

Os valores estão dentro da faixa aceita pela empresa na produção de papel cartão.

3.3. Edge Wicking Latic Acid

Os resultados de Edge wicking latic acid são apresentados na Figura 3 e mostram a eficiência maior para o mix 1:1 de breu esterificado para PAC

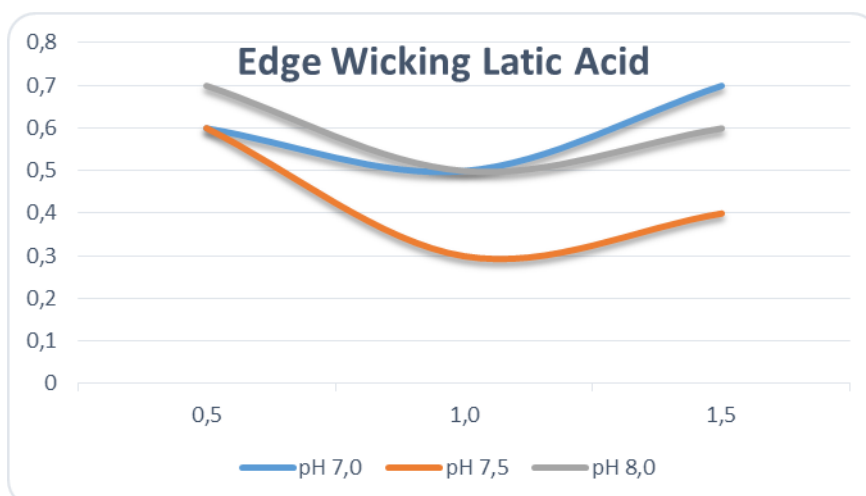


Figura 3 - Resultados de Edge wicking latic acid para diferentes pH's.

Os resultados mostram o valor de Edge Wicking Latic Acid (EWLA) de 3 pré-mixes (0,5:1,0; 1,0:1,0; 1,0:1,5) em diferentes faixas de pH. Quanto menor o valor de EWLA, melhor o desempenho da cola, pois menor a absorção de ácido láctico pelo papel cartão, que normalmente é exposto a este ácido.

O pré-mix que apresentou melhor resultado foi de 1,0:1,0. Os valores estão dentro da faixa aceita pela empresa na produção de papel cartão, que evidencia a possibilidade da utilização da cola em escala industrial.

4. CONCLUSÕES

Para os três parâmetros analisados a nova cola apresentou resultados positivos, sendo que a melhor faixa de pré-mixagem foi a de 1,0:1,0.

As colas apresentaram melhor desempenho que a utilizada industrialmente nos pH's de 7,0 a 8,0.

O breu esterificado apresenta melhor desempenho que o breu fortificado com ácido fumárico (utilizado na cola industrial convencional).

AGRADECIMENTOS

À CAPES pelo apoio financeiro recebido durante o desenvolvimento do trabalho. À Kemira Chemicals Ltda pelo apoio material. À Karen Mercer, ao Amadeu Vieira e ao Nilton Almeida pela ajuda no desenvolvimento do presente trabalho. À Klabin S.A. pela polpa fornecida para análise.

REFERÊNCIAS

1. HISKENS, I. R. Paper sizing methods and compositions. Eur. pat. 333368 (1989)
2. KATZ, G., HOUSE, L. W. Internal paper sizing improvements, U.S. pat. 6540877 (2003)
3. ZOU, Y., HSIEH, J. S., WANG, T. S. Rosin sizing under neutral-alkaline papermaking conditions. TAPPI Journal, Vol. 3; n.7; 2004