

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: **2018.10.10**

(30) Prioridade(s):

(43) Data de publicação do pedido: **2020.04.13**

(45) Data e BPI da concessão: **2020.10.21**
209/2020

(73) Titular(es):

RAIZ - INSTITUTO DE INVESTIGAÇÃO DA FLORESTA E PAPEL

QUINTA DE S. FRANCISCORUA JOSÉ ESTEVÃO

(EN 230-1) 3800-783 EIXO **PT**

THE NAVIGATOR COMPANY, S.A. **PT**

UNIVERSIDADE DE COIMBRA **PT**

(72) Inventor(es):

ANA FILIPA MARTINS LOURENÇO **PT**

PAULO JORGE TAVARES FERREIRA **PT**

JOSÉ ANTÓNIO FERREIRA GAMELAS **PT**

PEDRO AGUIAR SARMENTO **PT**

ANTONIO PAULO MENDES DE SOUSA **PT**

(74) Mandatário:

MARIANA BELO DE OLIVEIRA

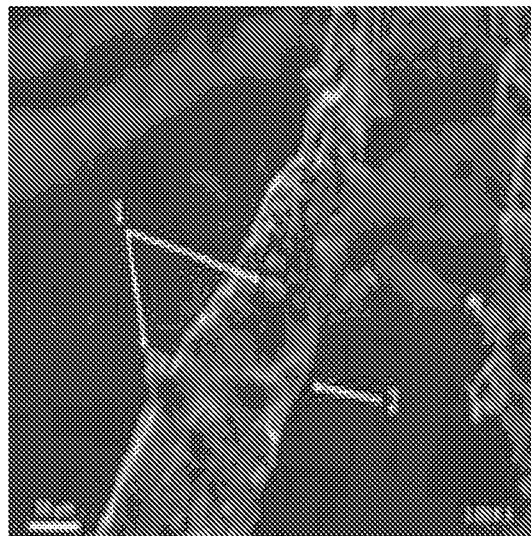
RUA DOMINGOS FERREIRA PINTO BASTO, Nº 45 3830-176

ÍLHAVO - AVEIRO **PT**

(54) Epígrafe: **FLOCOS DE CARGAS MINERAIS CONJUGADAS COM MICROFIBRILAS E NANOFIBRILAS DE CELULOSE PARA APLICAÇÃO NA PRODUÇÃO DE MATERIAL PAPELEIRO COM PROPRIEDADES PAPELEIRAS MELHORADAS**

(57) Resumo:

ESTA INVENÇÃO PRETENDE RESOLVER O PROBLEMA ATUAL DO USO DE ADITIVOS SINTÉTICOS, PREJUDICIAIS PARA O AMBIENTE E DISPENDIOSOS, NO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE MATERIAL PAPELEIRO COM PROPRIEDADES PAPELEIRAS MELHORADAS, NO QUE DIZ RESPEITO AO AUMENTO DO ÍNDICE DE TRAÇÃO (A SECO E A HÚMIDO), COM MAIOR RETENÇÃO DE CARGAS MINERAIS, MAIOR RESISTÊNCIA MECÂNICA E RESISTÊNCIA AO AR (ADEQUADA PARA APLICAÇÕES DE EMBALAGEM), MENOR



RUGOSIDADE, MAIOR OPACIDADE E AINDA MENOR ABSORÇÃO CAPILAR DE ÁGUA. ESTA INVENÇÃO CONSISTE EM PRODUTOS DE FLOCOS (1), PARA APLICAÇÃO EM FIBRAS CELULÓSICAS (2), CONSTITUÍDOS POR CARGAS MINERAIS CONJUGADAS COM MICROFIBRILAS OU NANOFIBRILAS DE CELULOSE, E NO SEU USO NA PRODUÇÃO DE MATERIAL PAPELEIRO E NO PRODUTO PAPELEIRO RESULTANTE.

RESUMO

FLOCOS DE CARGAS MINERAIS CONJUGADAS COM MICROFIBRILAS E NANOFIBRILAS DE CELULOSE PARA APLICAÇÃO NA PRODUÇÃO DE MATERIAL PAPELEIRO COM PROPRIEDADES PAPELEIRAS MELHORADAS

Esta invenção pretende resolver o problema atual do uso de aditivos sintéticos, prejudiciais para o ambiente e dispendiosos, no processo de produção de material papaleiro com propriedades papaleiras melhoradas, no que diz respeito ao aumento do índice de tração (a seco e a húmido), com maior retenção de cargas minerais, maior resistência mecânica e resistência ao ar (adequada para aplicações de embalagem), menor rugosidade, maior opacidade e ainda menor absorção capilar de água.

Esta invenção consiste em produtos de flocos (1), para aplicação em fibras celulósicas (2), constituídos por cargas minerais conjugadas com microfibrilas ou nanofibrilas de celulose, e no seu uso na produção de material papaleiro e no produto papaleiro resultante.

DESCRIÇÃO

FLOCOS DE CARGAS MINERAIS CONJUGADAS COM MICROFIBRILAS E NANOFIBRILAS DE CELULOSE PARA APLICAÇÃO NA PRODUÇÃO DE MATERIAL PAPELEIRO COM PROPRIEDADES PAPELEIRAS MELHORADAS

Área da Invenção

A presente invenção insere-se no campo de produção de material papelero, nomeadamente sobre produtos constituídos por cargas minerais combinadas com microfibrilas e nanofibrilas de celulose, obtidas por um processo enzimático ou por uma oxidação mediada por TEMPO (N-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina), que melhoram uma globalidade de propriedades papeleiras, sendo possível a redução da quantidade, ou sem ser necessário a adição, de aditivos normalmente dispendiosos e prejudiciais para o ambiente.

Estado da Arte

A competitividade na indústria papeleira tem aumentado significativamente. Por forma a melhorar as propriedades papeleiras é fundamental otimizar os processos subjacentes, tendo em vista novos horizontes, tal como a síntese de novos materiais. As nano e microfibrilas de celulose (CNF e CMF, respetivamente) são um material relativamente recente que provou melhorar significativamente a resistência do papel. Estas possuem características únicas, tais como tamanho reduzido e elevada área de superfície específica, elevada resistência à tração, cristalinidade e transparência, sendo portanto objecto de elevado interesse, principalmente como material de reforço em estruturas compósitas. Para a produção destas novas estruturas fibrosas podem-se usar diferentes matérias-primas e metodologias, sendo que habitualmente se empregam tratamentos mecânicos para desfibrilar as fibras. Por forma a evitar um elevado consumo energético e ultrapassar dificuldades técnicas inerentes ao processo,

tornou-se comum o pré-tratamento das fibras através de estratégias químicas ou enzimáticas.

O uso das CNF/CMF na produção de papel tem sido alvo de diversos estudos já que estas melhoram a resistência do papel, conteúdo de cargas minerais e ainda outras propriedades específicas, tal como a absorção. Na produção de papel, estas costumam aparecer combinadas com os aditivos comumente usados na indústria, tal como agentes de resistência interna (e.g. amido catiónico), agentes de colagem interna (e.g. ASA-Anidrido Alquil Succínico ou AKD-Dímero de Alquil Ceteno) ou agentes de retenção (e.g. poliacrilamidas catiónicas). As invenções publicadas referem que a mistura das CNF com os aditivos referidos interfere positivamente nas ligações entre as fibras celulósicas e as cargas minerais. Neste sentido, é de extrema importância a compreensão das diversas e complexas interações e mecanismos envolvidos entre os diferentes componentes do papel.

A publicação WO2018100524A1 descreve a invenção em que celulose microfibrilada é misturada com, pelo menos, dois agentes de retenção (polímero catiónico, e.g. amido, e micro ou nanopartículas, e.g. sílica ou bentonite) como uma pré-mistura antes da produção de papel. Misturas com cargas minerais não são descritas.

A invenção EP2236664A1 refere a mistura de fibras celulósicas com cargas minerais apenas com o intuito da produção de celulose nanofibrilada, através de um processo mais eficiente. Não demonstrando qualquer melhoria simultânea de uma pluralidade de propriedades papeleiras do papel produzido com o novo produto obtido pelo método descrito.

A publicação WO2016/185397A1 refere ainda a produção de cargas minerais directamente numa suspensão de celulose microfibrilada, que poderá ser usada para produzir papel com melhor drenabilidade. Não existe qualquer referência no documento citado sobre a melhoria simultânea de uma pluralidade de propriedades papeleiras, como aumento do índice de tração, com maior retenção de cargas minerais,

maior resistência mecânica e resistência ao ar, menor rugosidade, maior opacidade e ainda menor absorção capilar de água. Adicionalmente, as cargas minerais, e o seu efeito, estão associadas ao uso de um precursor, neste caso dióxido de carbono com um determinado tamanho das suas bolhas de gás.

A publicação EP 2978894 B1 define o processo de produção de papel que consiste em misturar celulose microfibrilada com um agente de resistência (e.g. amido) e mais tarde uma micropartícula (e.g. sílica ou bentonite).

O artigo He et al. (2017) refere que um compósito de CMF, carbonato de cálcio precipitado (PCC) e amido catiónico origina flocos de elevada dimensão que permitem melhoria da retenção de PCC.

A publicação EP 2425057 B1 revela a metodologia para preparação de uma suspensão aquosa a ser usada na produção de papel. A suspensão referida é composta por cargas minerais, fibras, celulose nanofibrilada e um polielectrólito catiónico (preferencialmente amido catiónico). É afirmado que a retenção de cargas minerais e a resistência do papel são melhoradas se a combinação de cargas, CNF e amido é usada.

A publicação WO2015101498A1 revela uma metodologia que fornece uma composição de cargas pré-tratadas, contendo PCC, poliacrilamida catiónica e celulose nanofibrilada. Os agregados de cargas pré-tratadas referidos foram caracterizados por Medição de Reflectância por um Feixe de Luz Focalizado (FBRM) e são tidos como responsáveis pela melhoria das propriedades papeleiras.

A publicação US2017/0284030A1 refere a aplicação de microfibrilas de celulose e partículas inorgânicas numa camada à superfície de uma estrutura papeleira. Apesar de a camada de superfície descrita (contendo as microfibrilas de celulose e partículas inorgânicas) não conter aditivos, o documento descreve que a estrutura papeleira terá obrigatoriamente de conter aproximadamente 2% de aditivos, como floculantes, aditivos de drenagem/formação, espessantes, amido e agentes de retenção. Adicionalmente,

não existe qualquer referência a flocos constituídos por cargas minerais e fibras de celulose com determinada viscosidade intrínseca, capacidade de refloculação e tamanho associado. Também não é referida a melhoria simultânea de uma pluralidade de propriedades papeleiras, como aumento do índice de tração, com maior retenção de cargas minerais, maior resistência mecânica e resistência ao ar, menor rugosidade, maior opacidade e ainda menor absorção capilar de água.

Tendo em conta o conhecimento publicado, continua a haver a necessidade de se conseguir uma melhoria global de uma pluralidade de propriedades papeleiras, usando produtos e metodologias eficazes, económicas e amigas do ambiente, sendo possível a redução da quantidade, ou sem ser necessário a adição, de aditivos normalmente dispendiosos e prejudiciais para o ambiente.

Referência	Autor	Título
WO 2018 100524 A1	Kaj Backfolk, Isto Heiskanen, Esa Saukkonen	Pre-mix useful in the manufacture of a fiber based product
EP 2978894 B1	Mikko Virtanen	Process for production of paper or board
He et al. (2017)	Ming He, Guihua Yang, Byoung-Uk Cho, Yong Kyu Lee, Jong Myoung Won	Effects of addition method and fibrillation degree of cellulose nanofibrils on furnish drainability and paper properties
EP 2425057 B1	Janne Laine, Monika Österberg, Delphine Miquel, Leila Pohjola, Irmeli Sinisalo, Harri Kosonen	Method for producing furnish, furnish and paper
WO 2015 101498 A1	Matti Hietaniemi, Mikko Virtanen, Katariina Torvinen, Terhi Saari, Hellén Erkki	A method for providing a pretreated filler composition and its use in paper and board manufacturing

EP 2236664 A1	Patrick A. C. GaneJoachim SchoelkopfDaniel GantenbeinMichel SchenkerMichael PohlBeat Kübler	Process for the production of nano-fibrillar cellulose suspensions
WO 2016/185397 A1	Isto HeiskanenKaj Backfolk	Production of nanosized precipitated calcium carbonate and use in improving dewatering of fiber webs
US 2017/0284030 A1	Per SvendingJonathan Stuart PhippsJohannes KritzingerTom LarsonTania SelinaDavid Skuse	Paper and paperboard products

Resumo da invenção:

Esta invenção pretende resolver o problema atual do uso de aditivos sintéticos, prejudiciais para o ambiente e dispendiosos, no processo de produção de material papeleiro com uma pluralidade de propriedades papeleiras melhoradas.

Esta invenção consiste em produtos de flocos constituídos por cargas minerais conjugados com microfibrilas e nanofibrilas de celulose, obtidas, respetivamente, por via enzimática ou via uma oxidação mediada por N-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina - TEMPO - que, inesperadamente, conferem uma pluralidade de propriedades papeleiras globalmente melhoradas ao material papeleiro e sendo possível a redução da quantidade, ou sem ser necessário a adição, de aditivos normalmente dispendiosos e prejudiciais para o ambiente.

Adicionalmente, esta invenção consiste em material papeleiro, produzido a partir dos flocos de cargas minerais e microfibrilas ou nanofibrilas de celulose (obtidas através de uma hidrólise enzimática e por uma oxidação

mediada por TEMPO (N-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina), respetivamente), descritos acima. O produto obtido possui uma globalidade de propriedades papeleiras melhoradas, tais como aumento do índice de tração (a seco e a húmido), maior retenção de cargas minerais, maior resistência mecânica e resistência ao ar, menor rugosidade, maior opacidade e ainda menor absorção capilar de água, tornando possível a redução da quantidade, ou mesmo sem ser necessário a adição, de aditivos dispendiosos, como amidos, ASA, e poliacrilamidas catiónicas.

Breve descrição das figuras:

Figura 1. Caracterização das diferentes CNF/CMF produzidas e da pasta branqueada para comparação.

Figura 2. Quantidades (em %) dos diferentes componentes para as diferentes séries de formulações para a produção de folhas de pasta branca de eucalipto.

Figura 3. Evolução do tamanho médio das partículas na suspensão contendo PCC e CNF/CMF. Um teste apenas com PCC foi também considerado para comparação.

Figura 4. Evolução do tamanho médio das partículas na suspensão contendo PCC e CMF-E1 produzida com crescente número de passagens no HPH. Um teste apenas com PCC foi também considerado para comparação.

Figura 5. Retenção de PCC nas folhas produzidas com os flocos produzidos com as CNF/CMF provenientes de diferentes processos e aditivos. A linha horizontal representa o normalmente usado, isto é, folhas sem flocos e com PCC e com todos os aditivos.

Figura 6. Factor PCC-tração normalizado para o mesmo conteúdo em PCC de folhas produzidas com flocos produzidos com CNF / CMF obtidas por diferentes processos e com diferentes aditivos, e relação com a referencia atual (sem flocos e com PCC e com aditivos).

Figura 7. Índice de tração de folhas produzidas com flocos de CMF-E1, com e sem aditivos. A coluna a preto refere-se a folhas produzidas com 5% extra de adição de PCC.

Figura 8. Factor PCC-rasgamento normalizado para o mesmo conteúdo em PCC de folhas produzidas com flocos produzidos com CNF / CMF obtidas por diferentes processos e com diferentes aditivos, e relação com a referencia atual (sem flocos e com PCC e com aditivos).

Figura 9. Factor PCC-opacidade normalizado para o mesmo conteúdo em PCC de folhas produzidas com flocos produzidos com CNF / CMF obtidas por diferentes processos e com diferentes aditivos, e relação com a referencia atual (sem flocos e com PCC e com aditivos).

Figura 10. Índice de tração a húmido de folhas produzidas sem aditivos com flocos produzidos com CNF-T3 ou CMF-E1 e folhas referência (sem flocos e com PCC e com aditivos).

Figura 11. Influência da adição de flocos de PCC+CMF-E1 no índice de tração de folhas produzidas com pasta refinada a diferentes °SR. O factor PCC-tração foi calculado tendo como base a referência produzida com pasta a 29°SR+PCC+aditivos.

Figura 12. Propriedades estruturais das folhas produzidas com os flocos produzidos com as diferentes CNF/CMF e aditivos.

Figura 13. Valor de retenção de água (WRV) e de absorção de água capilar (teste Klemm) de folhas laboratoriais com flocos produzidos com as diferentes CNF/CMF e aditivos.

Figura 14. Custos de produção de CNF/CMF e a respectiva adição de 3 % ao processo de produção de papel.

* Custo da fibra estimado em 700euros/tonelada métrica

** Custo da energia assumido em 0,02 euros/MJ, excluindo os custos do consumo de água

Figura 15. Flocos (1) agarrados a uma fibra celulósica (2), por microscopia electrónica de varrimento com emissão de campo de uma folha produzida com fibra celulósica e flocos.

Descrição pormenorizada da invenção:

Nesta invenção celulosas microfibriladas (CMF) enzimáticas e nanofibriladas (CNF) por oxidação TEMPO são conjugadas, individualmente, com cargas minerais para uso na produção de material papelero, aumentando as suas propriedades papeleras com a redução da quantidade, ou sem ser necessário a adição, de outros aditivos.

Celulosas microfibriladas (CMF) e nanofibriladas (CNF) podem ser sintetizadas através de diferentes processos, mecânicos, enzimáticos e/ou químicos.

Os tamanhos das fibrilas permitem fazer a distinção entre as nanofibrilas e as microfibrilas de celulose (Kargarzadeh H., Mariano M., Gopakumar D., Ahmad I., Thomas S., Dufresne A., Huang J., Lin N. (2018) *Advances in cellulose nanomaterials*. Cellulose 25: 2151-2189). Na proposta de norma TAPPI WI 3021 (TAPPI standard proposal WI 3021. Standard terms and their definition for cellulose nanomaterials, draft), as nanofibrilas de celulose aparecem definidas como possuindo largura 5-30nm e as microfibrilas de celulose com largura 10-100nm. Adicionalmente, foi determinado o rendimento de nanofibrilação, ou seja, o rácio de nanofibrilas das diferentes amostras, Figura 1. Para tal recorre-se a centrifugação e gravimetria (tal como definido na norma ISO/CD TS 21346). São consideradas CNF as amostras compostas maioritariamente por nanofibrilas (ou seja, com rácio de nanofibrilas - rendimento de nanofibrilação - superior a 50%) e CMF as amostras compostas maioritariamente por microfibrilas (ou seja, com rácio de nanofibrilas - rendimento de nanofibrilação - inferior a 50%).

Para além de celulose microfibrilada (CMF) produzida por via de hidrólise enzimática com endoglucanases (de acordo com a metodologia proposta por Tarrés et al. 2016) e aqui identificadas como CMF-E1 e CMF-E2, e celulose nanofibrilada (CNF) produzida por oxidação mediada por TEMPO, N-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (de acordo com a metodologia proposta por Saito et al. 2007), comumente designada, por peritos na especialidade, por celulose nanofibrilada TEMPO, CNF-TEMPO, e aqui identificadas como CNF-T3 e CNF-T9, foram ainda consideradas CNF/CMF produzidas de diferentes formas, nomeadamente por refinação mecânica (identificada aqui como CMF-Mec) e por carboximetilação com diferentes quantidades de ácido monocloroacético, de 9 % e de 27 % (identificadas como CNF-C9 e CNF-C27, respectivamente).

No caso das microfibrilas de celulose (CMF) enzimáticas, estas são produzidas a partir de 0.03 kg de pasta kraft branqueada de eucalipto, que foi desintegrada e refinada a 4000 rotações num refinador do tipo "PFI". De seguida as fibras sofrem uma hidrólise enzimática com diferentes enzimas comerciais: enzima "E1" (endocelulase, 10% exocelulase e 5% hemicelulose) e enzima "E2" (endocelulase com 10% hemicelulose). O teor proteico das enzimas foi determinado pelo método de Bradford (Bradford, 1976) com proteína de soro bovino (BSA), tendo-se obtido valores de 5.0 e 5.8 kg/m³ para as enzimas "E1" e "E2", respectivamente. As fibras são suspensas em água, a uma consistência de 3,5 %, e o pH é ajustado para o valor de 5, com um tampão de citrato de sódio. A suspensão é posteriormente aquecida a 323.15 K, com agitação mecânica contínua, sendo finalmente adicionada a enzima (3x10⁻⁴ kg por kg de pasta). A hidrólise é terminada depois de 7200 s, por aquecimento da suspensão a 353.15 K e durante 900 s. A suspensão resultante é arrefecida à temperatura ambiente.

No caso das CNF produzidas por oxidação, as fibras refinadas foram misturadas numa suspensão aquosa contendo NaBr e TEMPO à temperatura ambiente. De seguida, uma solução de hipoclorito de sódio (NaClO) na proporção de 3 ou 9 mol por kilograma de fibra foi adicionada lentamente à mistura anterior, mantendo o pH a 10 com NaOH durante duas

horas, produzindo as amostras "CNF-T3" e "CNF-T9", respectivamente.

Tanto as amostras enzimáticas como as TEMPO foram abundantemente lavadas com água desmineralizada até se obter uma condutividade baixa do filtrado. Depois destes tratamentos enzimático e de oxidação das fibras estas são, por fim, mecanicamente tratadas, a uma consistência de 1 %, num homogeneizador de alta pressão (HPH, GEA Niro Soavi, model Panther NS3006L), primeiro a 5×10^7 Pa e de seguida a 10×10^7 Pa. Este tratamento mecânico é intensivo, preferencialmente de duas passagens (pressão total de 15×10^7 Pa).

Foi também possível caracterizar as CNF/CMF produzidas por diferentes métodos, no que diz respeito ao rendimento de nanofibrilação, conteúdo de grupos carboxílicos, viscosidade intrínseca (grau de polimerização) e carga eléctrica superficial (potencial zeta), como mostrado na Figura 1. Uma caracterização adequada deste tipo de materiais é essencial e os parâmetros a medir podem variar consoante o tipo de utilização prevista. Normalmente a quantidade de material à escala nanométrica, o tamanho de partícula médio e a distribuição de tamanhos, química da superfície e as propriedades mecânicas são os mais medidos, mas também a cristalinidade, área de superfície específica e reologia das suspensões consoante a aplicação futura.

A viscosidade intrínseca foi medida por dissolução em cuprietilenodiamina, segundo a norma ISO 5351:2010, e o grau de polimerização foi calculado utilizando a equação de Mark-Houwink, usando os parâmetros definidos por Henriksson et al. 2008.

Na Figura 1 a quantidade de nanofibrilas permite distinguir as amostras nanofibriladas (CNF), que correspondem também às amostras funcionalizadas e portanto com elevado grau de grupos carboxílicos e elevado potencial zeta (valor absoluto), das amostras microfibriladas (CMF).

Foram preparadas e usadas na preparação de folhas laboratoriais, 5 diferentes séries de formulações, no que diz respeito ao conteúdo em pasta branqueada de eucalipto

refinada até 33 °SR (grau de refinação, Schopper Riegler), em CNF/CMF, em carbonato de cálcio precipitado (PCC), em amido catiónico, em anidrido alquenil succínico (alkenyl succinic anhydride (ASA)), e/ou em poliacrilamida catiónica linear (linear cationic polyacrylamide (CPAM)). Estes compostos são os comumente usados para melhorar as propriedades papeleiras na produção de folhas papeleiros.

A Figura 2 indica as quantidades consideradas.

No passo seguinte procede-se à produção de flocos de PCC com as micro ou nanofibrilas de celulose. Inicialmente prepara-se uma suspensão aquosa de carbonato de cálcio precipitado (1% em peso) e uma suspensão aquosa das microfibrilas de celulose obtidas enzimaticamente ou das nanofibrilas TEMPO (0.2 % em peso). O carbonato de cálcio e as micro ou as nanofibrilas de celulose, numa razão em massa de 10:1, respectivamente, e numa concentração total de sólidos de aproximadamente 0,01 % também em peso, são misturados sob agitação (2000 rpm). Depois de 1200 s de agitação, sonicação é aplicada durante 900 s para a quebra dos flocos. Ao fim dos 900 s a agitação prossegue por mais 1800 s.

Um factor importante na melhoria do potencial papeleiro será a avaliação da interação das CNF/CMF com o PCC, através de testes de floculação. De facto, as cargas minerais, tal como o PCC, não são capazes de formar ligações suficientemente fortes com as fibras celulósicas e portanto no processo de formação da folha uma grande quantidade é perdida através da teia. A floculação eficiente destas, que promova tamanhos de partícula suficientemente elevados para evitar a sua perda, mas com tamanhos controlados de forma a não prejudicar a subsequente formação da folha, é essencial. Como referido, usualmente a floculação de cargas inorgânicas é feita com recurso a aditivos sintéticos, como poliacrilamidas catiónicas ou amido catiónico.

Assim, o tamanho dos flocos é controlado ao longo do tempo por medições de difracção da luz num equipamento Mastersizer 2000 (Malvern Instruments), equipado com o

módulo Hydro2000 e usando um índice de refração do PCC de 1.57 e a teoria de Mie para o processamento das medições. A técnica de medição foi inicialmente reportada por Rasteiro et al. (2008) para cargas minerais (sem CNF).

Foi possível verificar, como se observa na Figura 3, que as CMF obtidas mecanicamente não originam floculação do PCC e no caso das CNF via TEMPO apenas um caso originou floculação, as CNF-T3, com um tamanho final dos flocos de aproximadamente 50 μm . Para as CNF obtidas por carboximetilação foi observada uma forte floculação. No caso das enzimáticas, ocorreu também uma forte floculação, com a obtenção de flocos de dimensões de 27 μm . O tamanho dos flocos varia significativamente com as propriedades das CMF. Para o caso das enzimáticas, a viscosidade intrínseca deverá ser inferior a 0.75 m^3/kg , mais preferencialmente compreendida na gama 0.45-0.70 m^3/kg , correspondentes a um grau de polimerização entre 1000 a 2000, por forma a produzir flocos com os tamanhos referidos atrás. Estudos suplementares para este trabalho indicam que as CNF-TEMPO deverão ter uma viscosidade intrínseca superior a 0.10 m^3/kg , mais preferencialmente compreendida na gama 0.12 - 0.21 m^3/kg , que corresponde a um grau de polimerização entre 300-500, e uma quantidade de grupos carboxílicos inferior a 1.4 mol/kg, por forma a serem capazes de provocar uma floculação eficiente de partículas de PCC, nomeadamente, com flocos de tamanhos compreendidos entre 20 a 50 μm (após quebra dos flocos e refloculação). No caso da CMF-E1, estudou-se ainda a influência do número de passagens no homogeneizador na floculação de PCC. Assim, 2, 4 ou 6 passagens (correspondentes a uma pressão total de 12.5×10^7 , 27.5×10^7 e 42.5×10^7 Pa, respectivamente) originaram microfibrilas com decrescentes graus de polimerização (1834, 1747 e 1504, respectivamente) e com decrescentes capacidades de floculação (Figura 4). A CMF-E1 produzida com duas passagens (total de 12.5×10^7 Pa) no HPH originou os maiores flocos, com tamanhos médios de 28 μm (após quebra dos flocos e subsequente refloculação).

Para a preparação das folhas, com as formulações e quantidades descritas na Figura 1, adicionam-se os flocos

produzidos à fibra refinada branqueada de eucalipto, sob agitação. Após 120 segundos, adicionam-se os restantes aditivos. A mistura amido catiónico + ASA está em agitação com a mistura anterior durante 150 segundos e a poliacrilamida catiónica durante 5 segundos. As formulações seguem para o formador de folhas, onde se procede automaticamente aos passos de agitação (5 segundos), decantação (5 segundos) e drenagem (tempo dependente das formulações). As folhas são prensadas, secas e condicionadas de acordo com a norma ISO 5269-1. As propriedades estruturais, ópticas e mecânicas são medidas de acordo com as normas correspondentes: gramagem (ISO 536:2011), resistência ao ar Gurley (ISO 5636-5:2003), rugosidade Bendtsen (ISO 8791-2:2013), índice de tração (ISO 1924-2:2008), índice de rasgamento (ISO 1974:2012), opacidade (ISO 2471:2008) e absorção capilar de água Klemm (ISO 8787:1986). A retenção de cargas minerais na matriz fibrosa foi avaliada pela norma TAPPI T 211 om-93.

O aumento do conteúdo de cargas minerais no material papeleiro é desejável, não só por questões ambientais, uma vez que o uso de fibras celulósicas é diminuído, mas também por razões económicas já que as fibras são normalmente muito mais dispendiosas e papéis com elevado conteúdo de cargas levam a uma secagem da folha mais eficaz. Para além disso, o seu uso é útil no controlo de propriedades importantes, tal como opacidade, lisura da superfície e imprimabilidade. No entanto, as cargas minerais provocam um efeito negativo na resistência do papel, devido à quebra das ligações fibra-fibra, e as perdas através da teia, como referido anteriormente, fazem com que seja necessário adicionar agentes de retenção ao processo, para além de problemas subjacentes à formação e impressão (delaminação da folha e/ou destacamento de material à superfície do papel). Por esta razão o teor de cargas minerais costuma estar limitado a valores inferiores a 30% do peso total da folha.

Deste modo, folhas foram preparadas de acordo as diferentes formulações especificadas na Figura 2, num formador de bancada do tipo descontínuo (300-1 model, LabTech), usando uma teia de 120 mesh.

Foi assim medida a percentagem de retenção de PCC, para as 5 diferentes séries de formulações mencionadas acima e usadas para a produção de folhas de pasta branqueada de eucalipto. A figura 5 representa a retenção de PCC nas folhas produzidas com as CNF/CMF provenientes de diferentes processos e aditivos.

Como explicado acima, à exceção de com a CNF-T9, a presença de CNF/CMF, e a consequente forte floculação do PCC, leva a uma elevada retenção de PCC, mesmo na ausência de aditivos. Ao comparar com o método que simula o que é atualmente usado no processo de produção de papéis papeleiros, isto é, uso de PCC com todos os aditivos mas sem CNF, um aumento na retenção de PCC é observado com o benefício de não serem usados aditivos caros, como a CPAM.

Os materiais papeleiros têm como requisito uma elevada resistência mecânica por forma a superar todas as tensões a que são sujeitos na máquina de papel, mas também nas impressoras industriais. No entanto, há vários factores que influenciam negativamente este factor, tais como o uso de fibras recicladas e de cargas minerais ou a necessidade de reduzir a gramagem (para poupar no uso de fibras virgens, por exemplo). A resistência do material papeleiro depende da resistência das fibras usadas bem como da resistência das ligações entre elas. O índice de tração é a propriedade mais comumente usada para avaliar a resistência mecânica, estando diretamente associada ao conteúdo de cargas minerais no papel. Deste modo, uma outra forma de analisar os resultados obtidos será através de um fator carga mineral-tração, que consiste numa correção do índice de tração, ao considerar o conteúdo efetivo de PCC (carga mineral) nas folhas. Temos então:

Factor carga mineral - tração: $(\text{índice tração} \times \text{conteúdo carga}) \text{ com flocos} / (\text{índice tração} \times \text{conteúdo carga}) \text{ com PCC e com aditivos}$. Se o valor deste fator for superior a 1, teremos folhas com um valor de índice de tração superior ao das folhas de referência, isto é sem flocos e com PCC e com aditivos.

O mesmo factor e respectivas considerações foram aplicados ao índice de rasgamento e à opacidade.

Estes valores estão representados nas Figuras 6, 7 e 8.

Ao usar as nanofibrilas TEMPO de menor carga (CNF-T3) na produção dos flocos, verifica-se que o índice de tração apenas é melhorado relativamente à referência, se não forem usados aditivos. De facto, a carga negativa das nanofibrilas parece atrair os aditivos catiónicos adicionados, não estando estas assim disponíveis para ligar às fibras e melhorar a resistência mecânica, como observável na Figura 6 nas séries contendo aditivos. É também possível observar que com os flocos contendo CMF enzimáticas o índice de tração é sempre melhorado relativamente à referência, quer na presença quer na ausência de aditivos, com fatores superiores a um. Adicionalmente, ao se remover a CPAM, o maior aumento de tração é também obtido com os flocos com CMF enzimáticas, o que parece sugerir que o grande comprimento de cadeia destas microfibrilas consegue superar o efeito da CPAM. Devido à grande melhoria das propriedades papeleiras com os flocos produzidos com a CMF enzimática "E1", foi feita uma série de folhas adicional, com incorporação extra de 5% de PCC e sem aditivos (Figura 2). Os resultados do índice de tração (Figura 7) revelam que é possível produzir folhas com o mesmo conteúdo de carga mineral da referência (sem flocos e com todos os aditivos), e índice de tração superior, mas sem que seja necessário adicionar aditivos.

O efeito dos flocos no índice de rasgamento não seguiu a mesma tendência (Figura 8). Neste caso, apenas com os flocos com CNF-C27 houve melhoria do índice de rasgamento na ausência de aditivos. No entanto, na presença de amido + ASA ou na presença de todos os aditivos, nota-se que com os flocos produzidos com as CMF não funcionalizadas (CMF-Mec, CMF-E1 e CMF-E2) ocorre um grande aumento desta propriedade.

Adicionalmente, com os flocos de CMF-E1 observaram-se melhores resultados (tanto do índice de tração como de rasgamento) do que com os flocos de CMF-E2, provavelmente

devido à presença de exocelulase na composição da enzima E1.

As propriedades ópticas, aqui avaliadas pela opacidade (Figura 9), foram também melhoradas, quer na ausência quer na presença de aditivos.

Para além das resistências a seco, a resistência a húmido também foi significativamente melhorada com o uso dos flocos. A Figura 10 representa o índice de tração obtido para diferentes graus de humidade de folhas produzidas sem aditivos e com os flocos produzidos com as CNF-T3, CMF-E1 e CNF-C9. As folhas de referência (sem flocos e com PCC e com aditivos) estão também representadas. Todas as folhas representadas possuem o mesmo teor de cargas minerais (26 a 28% efectivo). Adicionalmente, foram analisadas folhas de referência produzidas nas mesmas condições (com aditivos), mas contendo 25% de fibra longa, que normalmente é usada para conferir resistência às quebras numa máquina de papel. Estes resultados são de extrema importância para a operação da máquina de papel: para níveis de humidade comuns na secção de secagem (7 a 50%), os flocos podem contribuir para a redução de quebras da folha de papel e/ou para o aumento da velocidade da máquina, devido à melhorada resistência mecânica a húmido. Assim, verifica-se na Figura 10 que, os flocos usados conseguem também substituir a necessidade de usar fibra longa, já que a resistência a húmido é a mesma do que a das folhas de referência.

Na Figura 11 estão representados os resultados da produção de folhas com pasta de eucalipto branqueada com diferentes graus de refinação (1300, 1800 e 2300 rotações correspondentes a graus de refinação de 25, 27 e 29 °SR (grau Schopper Riegler), respectivamente). É possível observar que a adição dos flocos de PCC com CMF-E1 a folhas laboratoriais sem aditivos permite poupar mais de 4°SR na refinação da pasta matriz e mesmo assim obter as mesmas resistências mecânicas. No entanto, a retenção de cargas é ligeiramente afectada, pelo que um índice PCC-tração foi calculado, tendo como base a referência produzida com pasta refinada a 2300 rotações PFI (29°SR) + PCC + aditivos (AA+P). Verifica-se que o limite para obter melhorias se

situa acima dos 26°SR, ou seja, pela adição dos flocos de PCC com CMF-E1, é possível produzir folhas com o mesmo conteúdo de cargas minerais e com o mesmo índice de tração do que os das folhas referência, mas poupando na refinação da pasta usada.

A Figura 12 apresenta resultados para a resistência ao ar, medida pelo método de Gurley e para a rugosidade Bendtsen, propriedades estruturais de relevância para as diferentes folhas produzidas. Como amplamente divulgado, o uso de CNF/CMF leva a uma menor capacidade de drenagem, uma vez que a estrutura torna-se mais fechada. No entanto, comparativamente à performance dos flocos produzidos com as CNF obtidas por tratamentos químicos (tal como oxidação TEMPO ou carboximetilação), a resistência ao ar não é tão alterada quando os flocos com CMF enzimática são usados.

A capacidade da matriz fibrosa de reter água foi avaliada pelo valor de retenção de água (WRV) e a capacidade de absorver água pelo teste Klemm de ascensão capilar (Figura 13). Na ausência de aditivos as folhas com flocos retêm menos água do que a referência, mas na presença de qualquer um dos aditivos as folhas com flocos retêm muito mais água do que a referência, o que poderá dificultar o processo de secagem numa máquina de papel. No entanto, ao usar 5% extra de PCC na formulação papeleira com amido + ASA e com flocos produzidos com CMF-E1, foi possível obter o mesmo valor de WRV que o da folha de referência com todos os aditivos (WRV=1.22±0.02 kg/kg), para além da elevada resistência mecânica já referida atrás. Por outro lado, a absorção capilar de água foi sempre diminuída na presença dos flocos, o que significa que existirá uma menor penetração de líquidos do que nas folhas de referência sem flocos, como por ex., formulações de colagem superficial aplicadas na máquina de papel.

É também possível mostrar que a produção de flocos com CMF enzimática e a sua adição à produção de material papeleiro é das que acarreta menores custos, como mostrado na Figura 13.

Exemplo

Numa forma preferencial desta invenção, as celuloses microfibriladas e nanofibriladas são obtidas por hidrólise enzimática ou por oxidação mediada por TEMPO (N-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina), seguidas de homogeneização de alta pressão (tratamento mecânico intensivo de duas passagens com uma pressão total de 15×10^7 Pa). As CMF-Enzimáticas possuem uma viscosidade intrínseca inferior a $0.75 \text{ m}^3/\text{kg}$, mais preferencialmente compreendida na gama $0.45\text{-}0.70 \text{ m}^3/\text{kg}$, correspondentes a um grau de polimerização entre 1000 a 2000, enquanto que as CNF-TEMPO possuem menos de $1.4 \text{ mol}/\text{kg}$ de grupos carboxílicos e deverão ter uma viscosidade intrínseca superior a $0.10 \text{ m}^3/\text{kg}$, mais preferencialmente compreendida na gama $0.12\text{-}0.21 \text{ m}^3/\text{kg}$, que corresponde a um grau de polimerização entre 300-500, por forma a flocular partículas minerais (tal como carbonato de cálcio precipitado, carbonato de cálcio natural e caulino). Os flocos formados são capazes de reflocular após quebra forçada, por ex. usando sonicação, e ter um tamanho médio (medido por espectroscopia de difracção laser) de 20 a 50 μm . O uso destes flocos, constituídos pelas microfibrilas e nanofibrilas descritas e por partículas minerais, na produção de material papaleiro permite a melhoria das propriedades papaleiras, no que diz respeito ao aumento da resistência mecânica (aumentos de 41% e de 99% para índice de tração a seco e com 50% de humidade, respectivamente, e aumento de 20% para índice de rasgamento), ligeiro aumento de 2.2% da retenção de cargas minerais, maior resistência ao ar, menor rugosidade de superfície (diminuição de 65%), maior opacidade (aumento de 0.2%) e ainda menor absorção capilar de água (teste Klemm, diminuição de 24%), quando comparado com a referência (material papaleiro sem flocos e com PCC, amido, ASA e CPAM, que são aditivos comumente usados, dispendiosos e possivelmente negativos para o meio ambiente). Adicionalmente, estes aumentos são possíveis quando se reduz ou mesmo elimina o uso de quaisquer outros aditivos.

Temos então aqui descrito o uso dos flocos (Figura 15) divulgados no presente documento em processos de produção de material papaleiro, com uma pluralidade de propriedades

papeleiras melhoradas, e que permite uma redução da quantidade comumente usada de aditivos papeleiros, ou mesmo sem o uso de qualquer aditivo papeleiro.

Estes flocos podem assim ser usados em processos com maior retenção de cargas minerais e redução da quantidade de aditivos papeleiros, quando comparado com material papeleiro produzido nas mesmas condições mas sem os referidos flocos.

O material papeleiro resultante e que incorpora os flocos descritos nesta invenção apresenta propriedades papeleiras melhoradas, nomeadamente mecânicas, estruturais e ópticas, e com uma menor quantidade de aditivos papeleiros adicionados ou mesmo sem qualquer quantidade de aditivos papeleiros adicionada.

Estes flocos funcionam assim como redutores da quantidade de agentes de resistência interna, agentes de colagem interna e agentes de retenção comumente usados em processos de produção de material papeleiro e incorporados em material papeleiro.

Bibliografia:

Henriksson M., Berglund L. A., Isaksson P., Lindstro T. and Nishino T. (2008) Cellulose Nanopaper Structures of High Toughness. *Biomacromolecules* 9, 1579-1585.

Kargarzadeh H., Mariano M., Gopakumar D., Ahmad I., Thomas S., Dufresne A., Huang J., Lin N. (2018) Advances in cellulose nanomaterials. *Cellulose* 25, 2151-2189.

Rasteiro MG, Garcia FAP, Ferreira P, Blanco A, Negro C, Antunes E (2008) Evaluation of flocs resistance and reflocculation capacity using the LDS technique. *Powder Technol.* 183: 231-238

Saito T, Kimura S, Nishiyama Y, Isogai A (2007) Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules.* 8: 2485-2491.

TAPPI standard proposal WI 3021. Standard terms and their definition for cellulose nanomaterials, draft.

Tarrés Q., Saguer E., Pèlach M. A., Alcalà M., Delgado-Aguilar M. and Mutjé P. (2016) The feasibility of incorporating cellulose micro / nanofibers in papermaking processes: the relevance of enzymatic hydrolysis. Cellulose 23, 1433-1445.

Aveiro, 18 de Setembro de 2020

20

Reivindicações

1. Flocos para uma melhoria das propriedades papeleiras de material papeleiro, com redução ou sem o uso de aditivos papeleiros, caracterizados por terem um tamanho entre 20-50 μm na forma refloculada e por compreenderem cargas minerais selecionadas do grupo que consiste em carbonato de cálcio precipitado, carbonato de cálcio natural ou caulino e fibrilas de celulose selecionadas do grupo que consiste em:
 - microfibrilas de celulose enzimáticas com uma viscosidade intrínseca entre 0,45-0,70 m^3/kg ou,
 - nanofibrilas de celulose via N-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina - TEMPO com uma viscosidade intrínseca entre 0,12-0,21 m^3/kg e uma quantidade de grupos carboxílicos inferior a 1,4 mol/kg.
2. Uso dos flocos, descritos na reivindicação anterior, caracterizado por serem utilizados na produção de material papeleiro.
3. Uso dos flocos, de acordo com a reivindicação anterior, caracterizado por serem utilizados como redutores da quantidade de agentes de resistência interna, agentes de colagem interna e agentes de retenção usados em processos de produção de material papeleiro.
4. Material papeleiro caracterizado por compreender os flocos descritos na reivindicação n.º1.

Aveiro, 18 de Setembro de 2020

CNF/CMF	Quantidade de nanofibrilas (%)	Grupos Carboxílicos (mol/kg)	Viscosidade Intrínseca (m ³ /kg)	Grau de Polimerização	Potencial Zeta x10 ³ (m ² .kg.s ⁻³ .A ⁻¹)
Pasta branqueada	-	0,145	0,905	2628	-26
CMF-Mec	4,8	0,123	0,817	2296	-25
CMF-E1	11,8	0,186	0,554	1378	-28
CMF-E2	6,5	0,136	0,475	1126	-28
CNF-T3	81	0,885	0,154	366	-69
CNF-T9	99	1,498	0,115	273	-82
CNF-C9	72	0,403	0,544	1345	-59
CNF-C27	76	0,560	0,647	1689	-53

Figura 1.

Componente	Nome para a série					
	-	A	AA	CPAM	AA-CPAM	Adicional
Pasta branca de eucalipto	67,00	66,00	65,88	66,98	65,86	62
PCC	30	-	-	-	-	5
Flocos	-	33	33	33	33	33
Amido	-	1	1	-	1	-
ASA	-	-	0,12	-	0,12	-
CPAM	-	-	-	0,02	0,02	-

Figura 2.

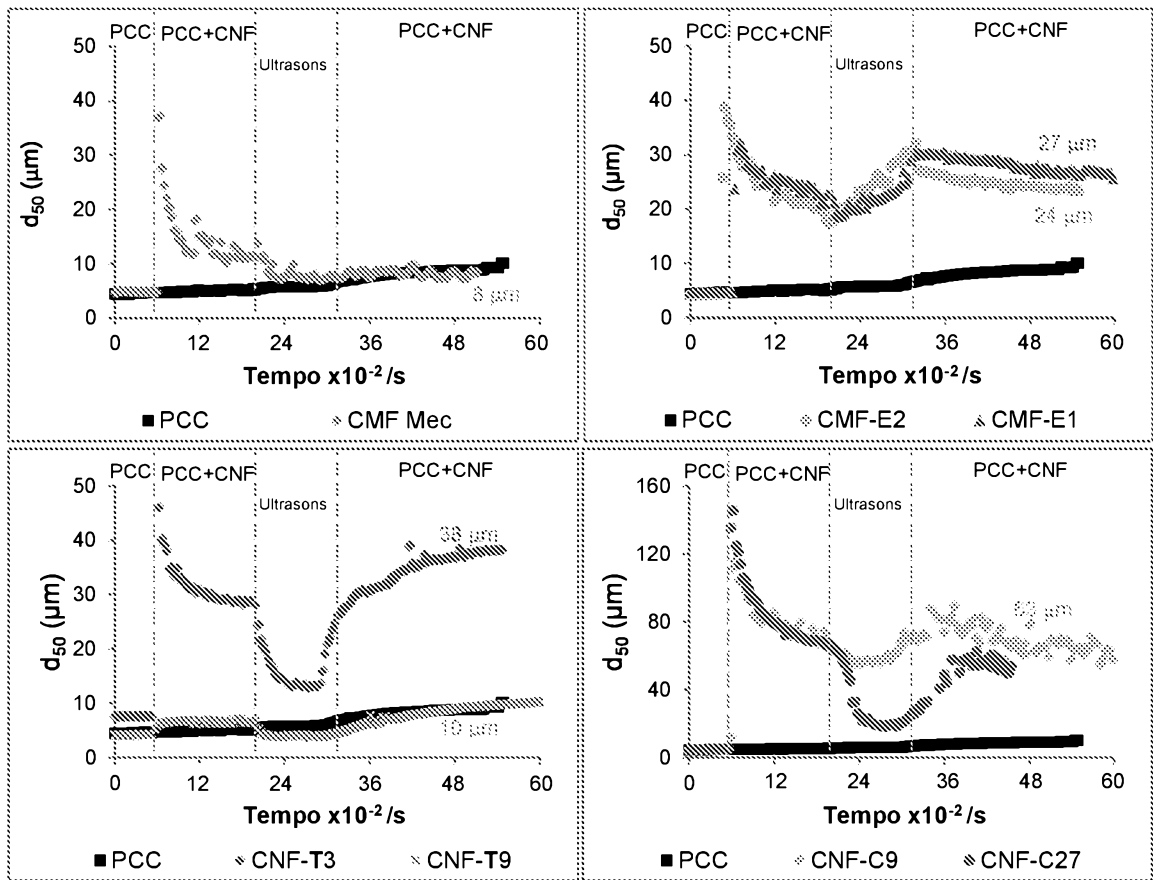


Figura 3.

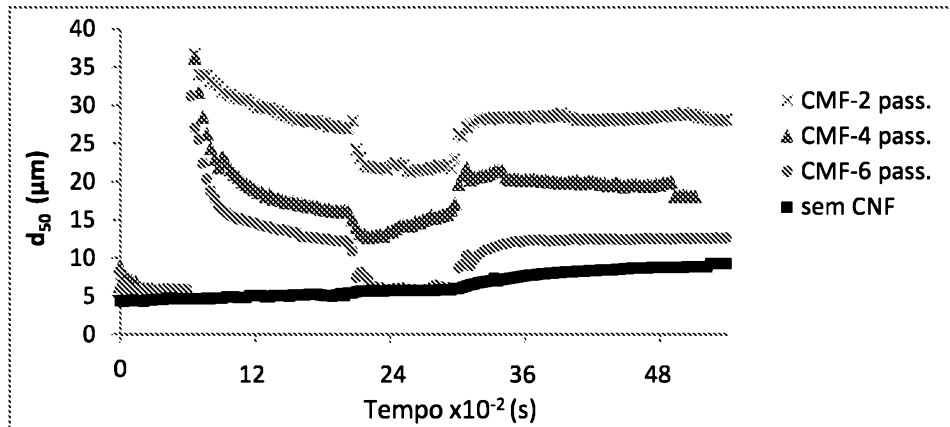


Figura 4.

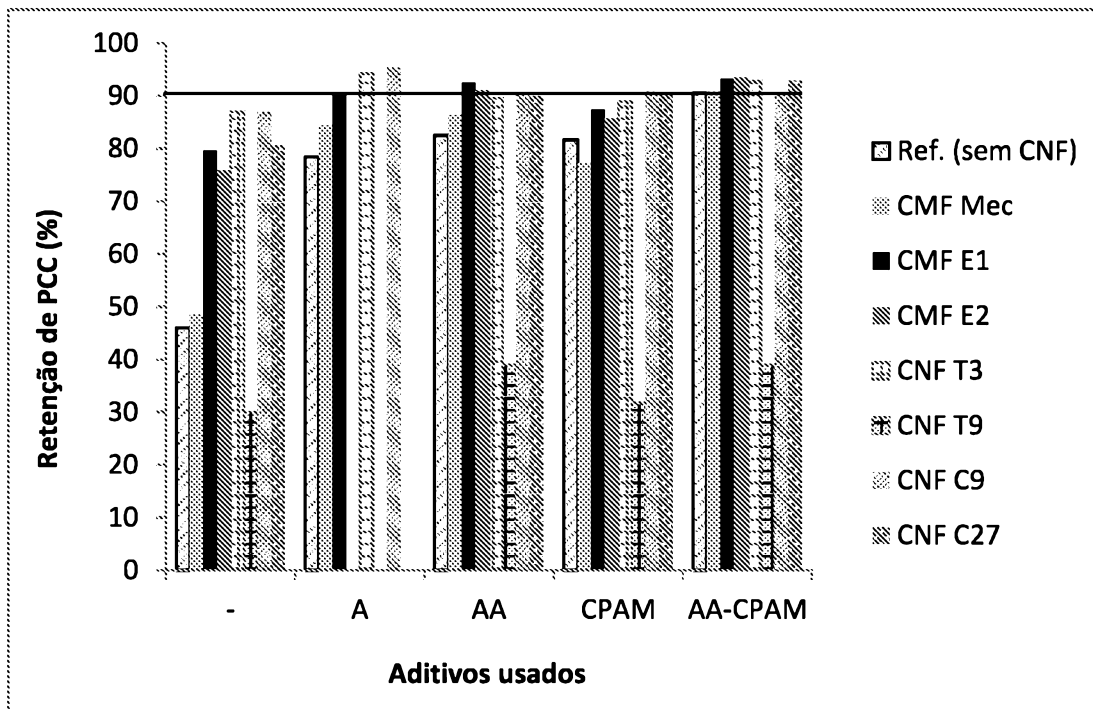


Figura 5.

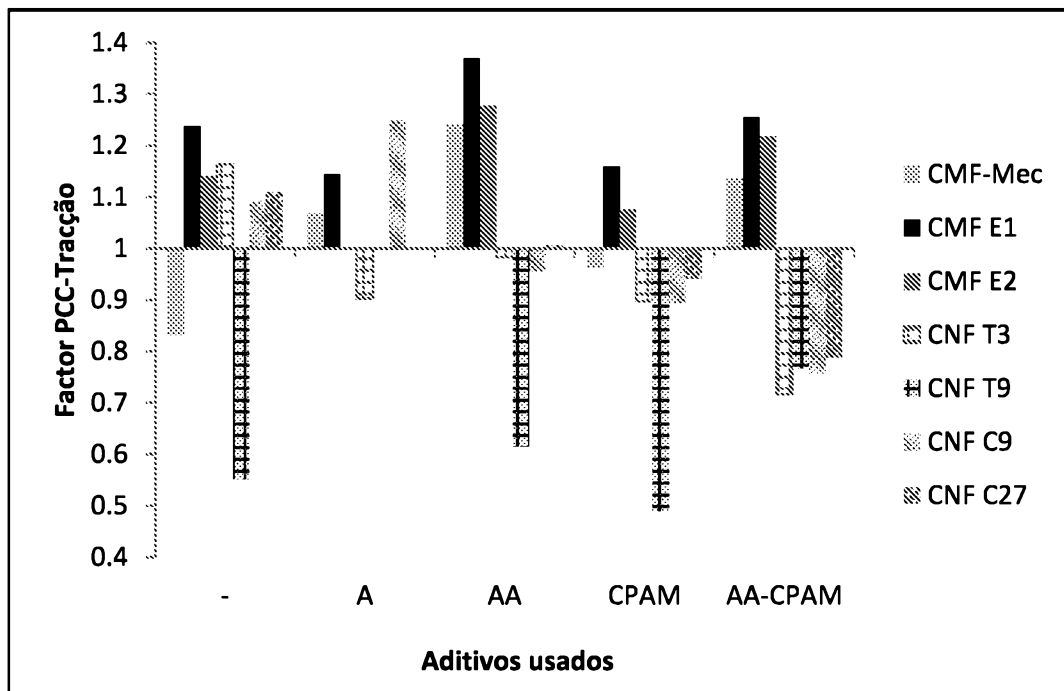


Figura 6.

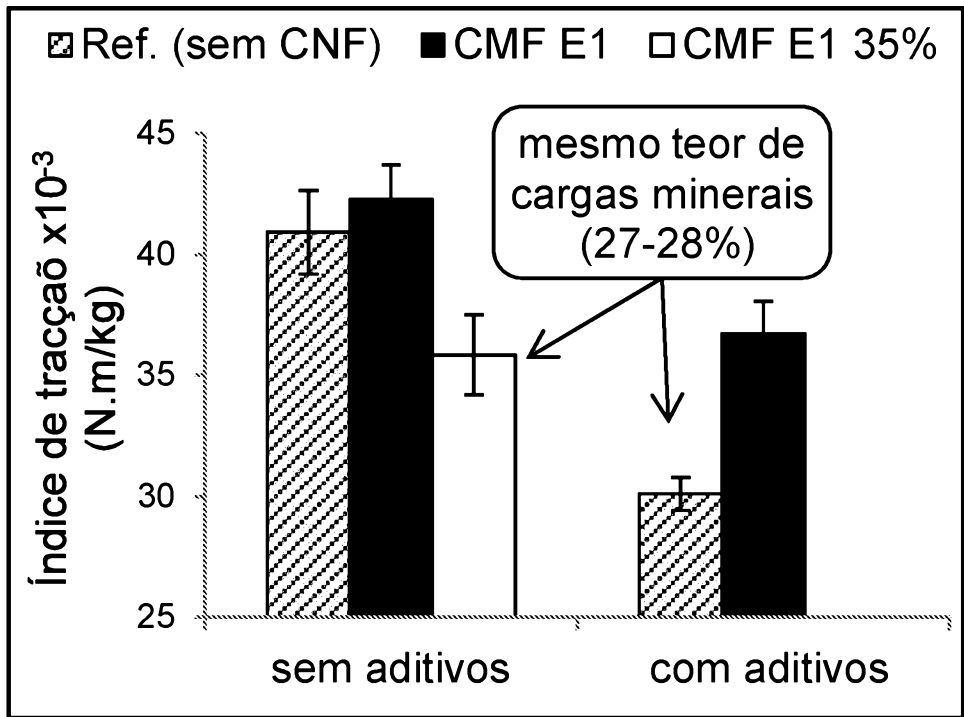


Figura 7.

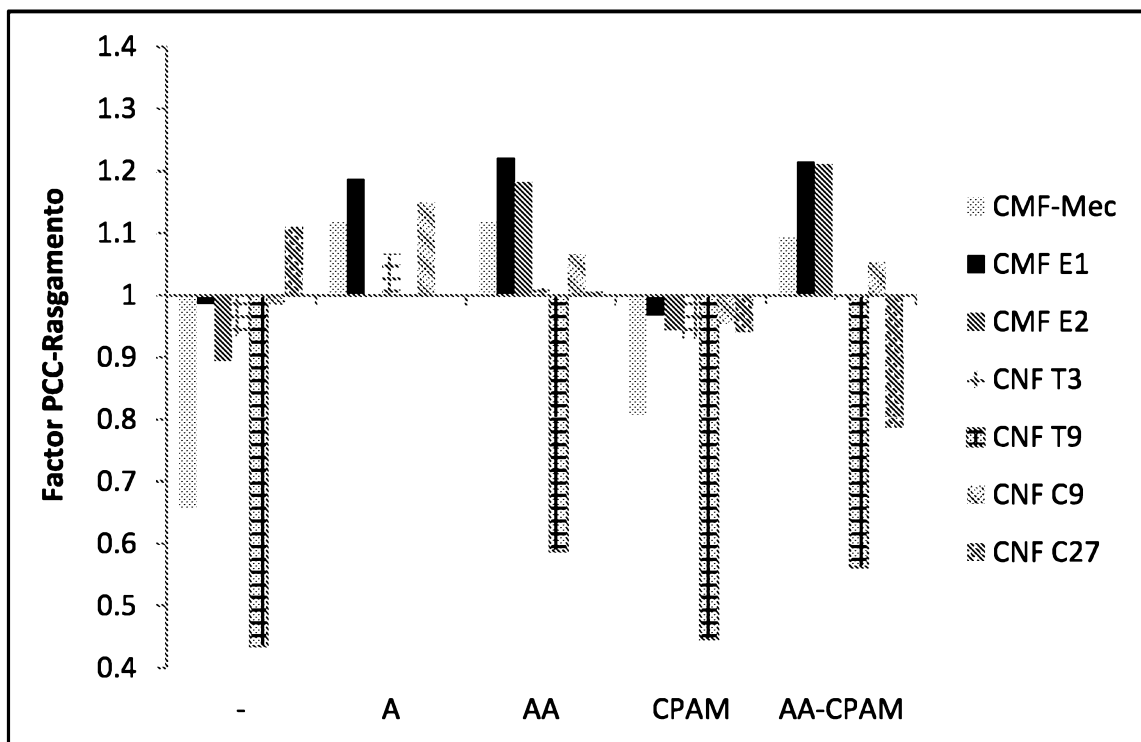


Figura 8.

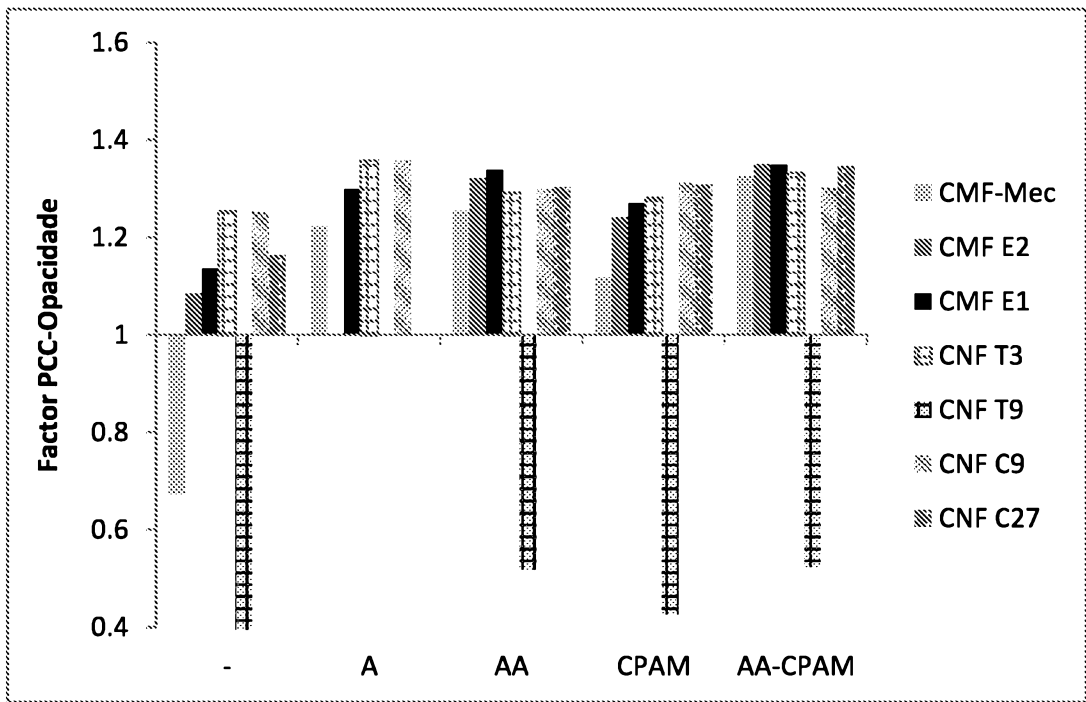


Figura 9.

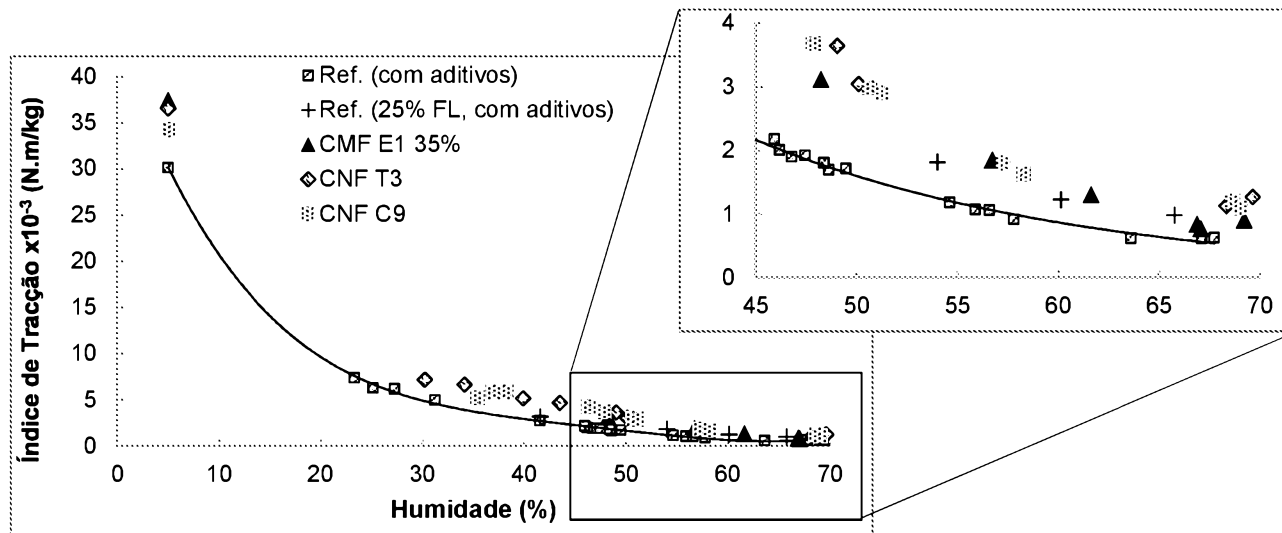


Figura 10.

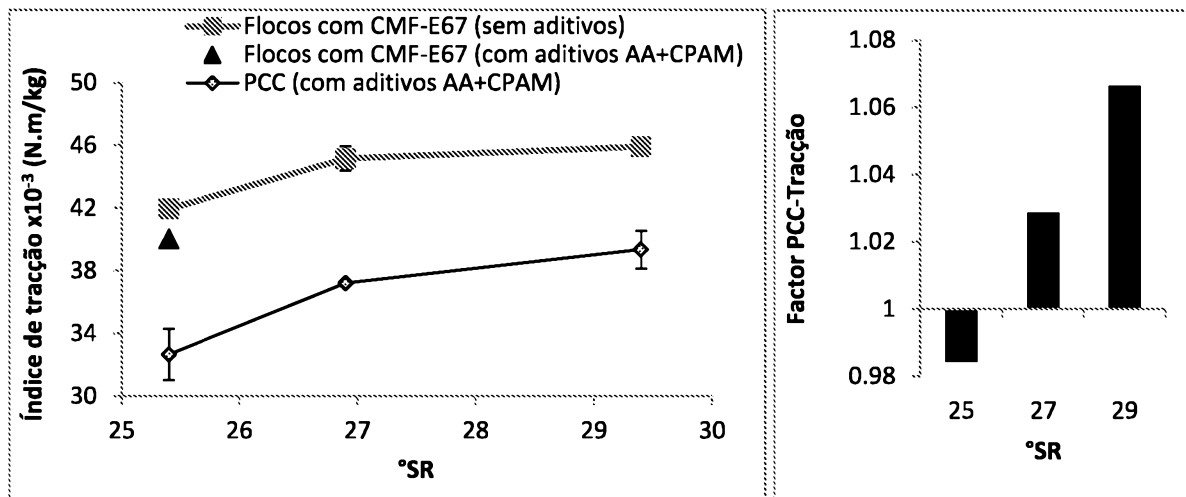


Figura 11.

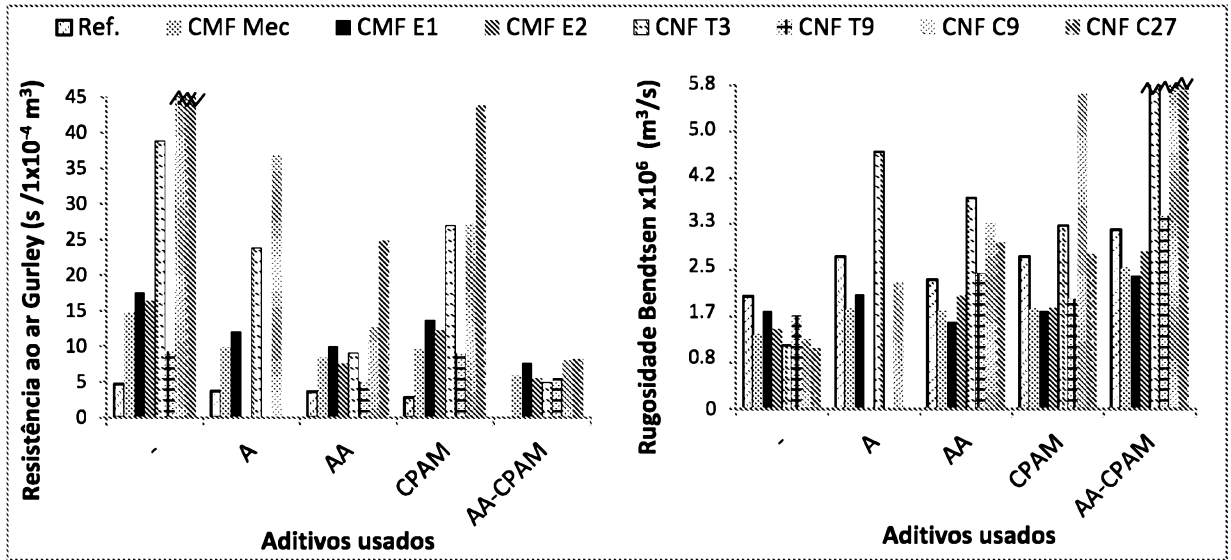


Figura 12.

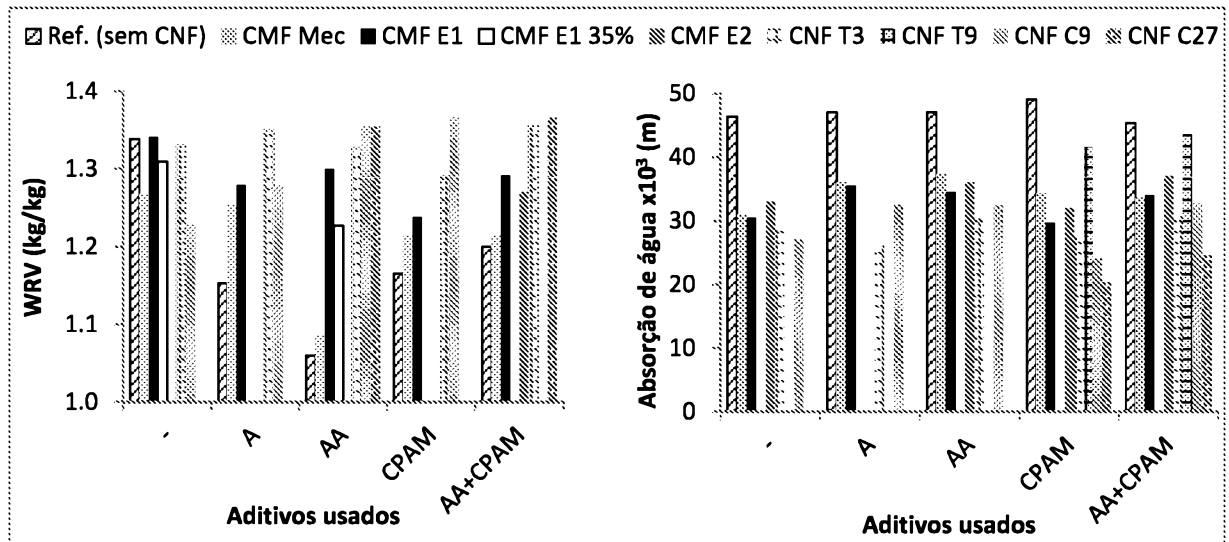


Figura 13.

CNF/CMF	Custos de Produção (euros/ kg CNF seca)			Custos de adição ao papel (euros/ 10 ⁶ kg de papel)
	Químicos*	Energia**	Total	
CMF-Mec	0,7	0,39	1,1	33
CNF-E1	0,8	0,38	1,2	36
CNF-E2	0,8		1,2	36
CNF-T3	61,4	0,35	61,7	1852
CNF-T9	64,4		64,7	1942
CNF-C9	95,5	0,46	96,0	2880
CNF-C27	128,7		129,2	3876

Figura 14.

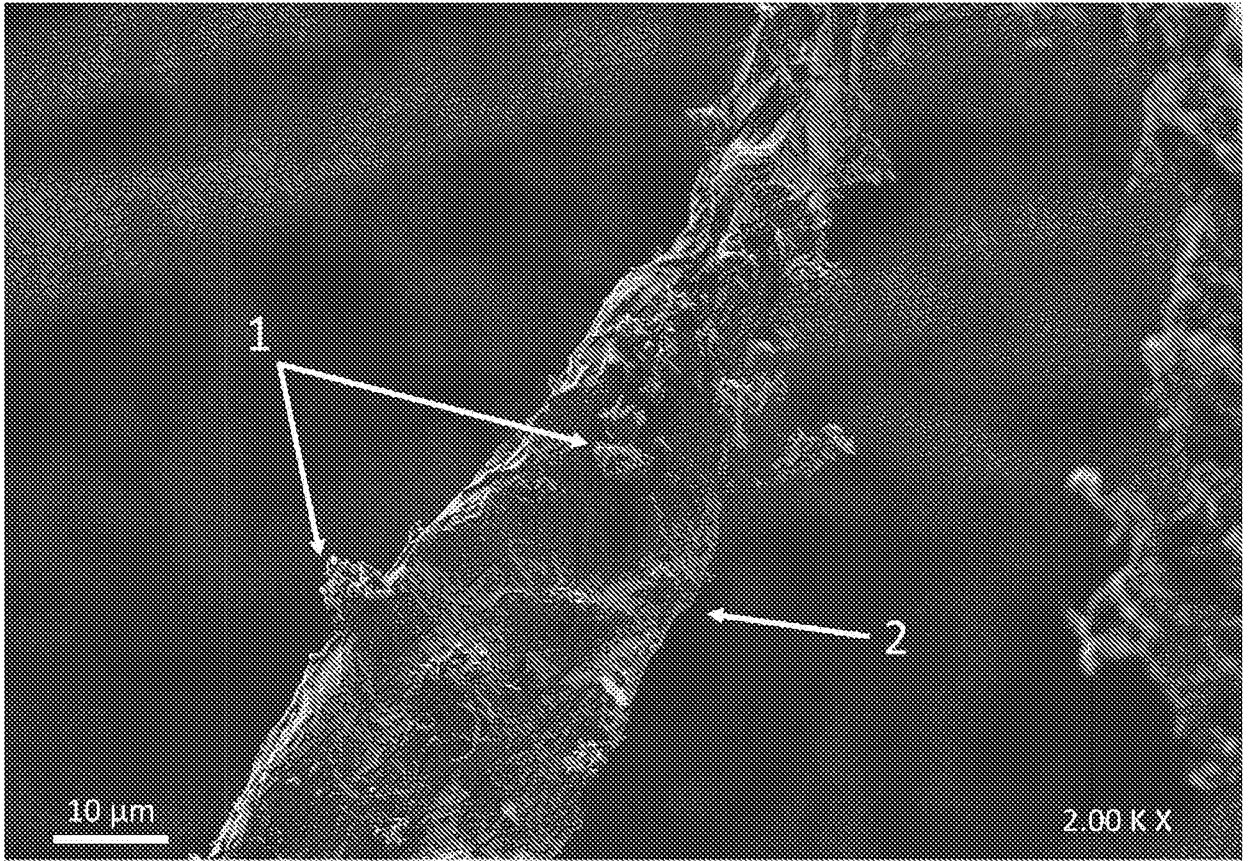


Figura 15.