

PROGRAMA DE PROTEÇÃO DO AMIDO PARA AUMENTO DE SUSTENTABILIDADE E PRODUTIVIDADE EM MÁQUINAS DE PAPEL

Autores: Talita Dultra¹,
Jaakko Ekman²,
Matti Hietaniemi²,
Marko Kolari²,
Mark Nelson³,
Ken Keegan⁴

¹ Especialista de Aplicação, Kemira Chemicals Brasil Ltda., Brasil

² Cientista Sênior, Kemira Oyj, Finlândia

³ Gerente de Marketing, Kemira Inc., Estados Unidos da América

⁴ Gerente de Produto, Kemira Inc., Estados Unidos da América

RESUMO

As fibras recicladas utilizadas como matéria-prima em processos produtivos de produção de papel, contêm uma quantidade significativa de amido. Devido à atividade microbiológica, as águas de processo nas máquinas de papel que utilizam fibras recicladas, geralmente contêm elevado teor de enzimas amilase, as quais degradam as cadeias de amido. Estas enzimas degradam a maior parte do amido antes mesmo que as fibras recicladas entrem na máquina de papel, o que potencialmente aumenta os níveis de DQO no efluente, reduz o pH onde há atividade microbiológica e, conseqüentemente, eleva a condutividade devido à dissolução do carbonato de cálcio.

Neste artigo, um novo conceito de reuso do amido é apresentado, relacionado a propriedades de papeis utilizados para embalagem. O conceito parte do princípio de prevenir a degradação do amido oriundo de fibras recicladas e refugo, através da utilização de um agente não-biocida inibidor da atividade amilase, combinado a um sistema de retenção focado em elevar a retenção de amido no papel final. O inibidor da enzima amilase, o qual pode ser utilizado sozinho ou combinado com biocidas, foi eficiente na prevenção da degradação do amido nas águas de processo. Adicionalmente, experimentos de retenção e resistência demonstraram que a combinação eficiente de um coagulante, micropartícula e um novo polímero de alto peso molecular, aumentaram tanto a retenção de amido no papel final quanto a drenagem na seção formadora.

Palavras-chave: redução de amido, redução de DQO, resistência, máquina de papel, amilase.

INTRODUÇÃO

Papeis reciclados contêm uma quantidade significativa de amido. As águas de processo em fábricas que utilizam fibra reciclada, geralmente apresentam elevada quantidade de bactérias e outros micro-organismos que podem produzir enzimas amilase, as quais degradam o amido. A enzima amilase é capaz de quebrar a cadeia de amido em unidades de glicose. Após este processo, as bactérias utilizam os açúcares livres e produzem ácidos orgânicos como o ácido acético e o ácido propiônico e gases como CO₂ e H₂ no processo de fermentação. Quando estas moléculas são produzidas, pode haver uma perigosa concentração de gases e ocorre uma queda de pH localizada, o que ocasiona a dissolução do carbonato de cálcio ali presente.

A atividade da enzima amilase geralmente leva à degradação da maior parte do amido antes das fibras recicladas entrarem na máquina de papel. Ao todo, a perda de rendimento é de aproximadamente 4% em relação à matéria-prima devido ao amido não poder ser reutilizado por ter sido degradado pela amilase circulante no processo. Este fenômeno aumenta a demanda química de oxigênio (DQO) nas águas de processo e no efluente. A degradação de amido circulante pode ser prevenida pelo elevado uso de biocidas, o que não é eficiente em custo, pois baixíssimas contagens microbianas são necessárias para manter esta condição de processo. Além disso, as propriedades de resistência são, geralmente, difíceis de se atingir quando se usam fibras recicladas devido ao elevado teor de cinzas da matéria-prima.

Esta pesquisa foi dividida em duas partes: prevenção da degradação do amido e aumento da retenção e resistência.

Autor correspondente: Talita Dultra. São Paulo, CEP 04726-170, Brasil. Fone: +55 11 2189-4900. E-mail: talita.dultra@kemira.com

A prevenção da degradação do amido foi estudada em uma amostra real de água de processo e o produto inibidor da enzima amilase foi também avaliado em máquina de papel com fibra reciclada como matéria-prima. Os testes em larga escala foram acompanhados através da medição do amido dissolvido presente nas torres de fibra reciclada e através da análise dos dados do processo produtivo da fábrica. Foi possível demonstrar que esta nova abordagem, utilizando inibidor da enzima amilase contra as amilases livres no processo de produção de papel, foi eficiente na proteção do amido. A retenção e as propriedades de resistência foram estudadas utilizando o Analisador de Drenagem Dinâmico (DDA, sigla em inglês) e folhas formadas em laboratório. Foi demonstrado que o novo polímero avaliado neste programa aumentou a retenção de amido reciclado, as propriedades de resistência e a drenagem simultaneamente.

Este artigo apresenta um conceito inovador para o processo de produção de papel com fibras recicladas, pois apresenta um sistema químico inexistente até então, com proteção ao amido através do uso de um produto não-biocida e a retenção dedicada deste amido na folha formada, de forma a proporcionar ganho de resistência sem aumentar o uso de fibras.

MÉTODOS

1. Preparação da Polpa

A matéria-prima utilizada foi papel de uma fábrica europeia de papel Testliner. Foram utilizados dois tipos de matéria-prima: polpa reciclada e polpa Kraft. Este papel continha aproximadamente 5% de amido superficial

não-iônico (amido de milho). A amostra de papel foi cortada em quadrados de 2 x 2 cm. A água de diluição foi preparada com água da torneira, ajustando a concentração de Ca^{2+} para 520 mg/L de CaCl_2 e ajustando a condutividade para 4 mS/cm com NaCl. Esta água de diluição foi aquecida a 85 °C, em uma quantidade igual a 2,7 litros. Os quadrados de papel foram molhados na água de diluição por 5 minutos a uma concentração de 2% antes da desagregação. Esta mistura foi submetida à agitação em Britt Jar para desagregação com 30.000 rotações. A polpa foi diluída a 1%, utilizando água de diluição.

2. Teste de Drenagem

A avaliação de drenagem e retenção foi realizada no equipamento dinâmico de drenagem DDA (*Dynamic Drainage Analyzer*) da empresa Akribi Kemi Konsulter, Suécia. Foi utilizado um volume de 500 mL de polpa para cada avaliação laboratorial. Foi feita a adição de PAC (policloreto de alumínio) ou sulfato de alumínio em 500 mL de polpa em um béquer com agitação magnética a 100 rpm por 10 minutos, antes da drenagem. A amostra foi colocada no DDA para drenagem após 30 segundos a uma agitação de 1000 rpm. Houve adição de diferentes químicos e dosagens, conforme tabelas 1 e 2. A agitação foi interrompida a 2 segundos antes da drenagem. Após o início da drenagem, utilizou-se vácuo a 300 mBar por 30 s. A abertura da tela foi de 0,25 mm. O tempo de drenagem foi marcado e a turbidez do filtrado foi medida imediatamente. A manta de fibras formada sobre a tela foi seca em secador de placas aquecidas Lorentzen & Wettre para cálculo de retenção.

Tabela 1. Adição de Químicos na Avaliação de Drenagem com Polpa Reciclada

Tempo (s)	Adição de Químicos	Dosagens
-600	PAC	10 kg/t tal qual
-15	Sílica	3 kg/t tal qual
-10	Novo Polímero Anfótero	Dosagens Variadas
-10	Poliacrilamida catiônica convencional	Dosagens Variadas
0	Drenagem	-

Tabela 2. Adição de Químicos na Avaliação de Drenagem com Polpa Reciclada + Polpa Kraft

Tempo (s)	Adição de Químicos	Dosagens
-600	Sulfato de Alumínio	8 kg/t base seca
-40	Amido Catiônico	4 kg/t base seca
-40	Amido Superficial de Milho	40 kg/t base seca
-30	Novo Polímero Anfótero	Dosagens variadas
-20	Poliacrilamida catiônica convencional	Dosagens variadas
-10	Bentonita	3,5 kg/t base seca
0	Drenagem	-

A dosagem de amido superficial foi feita na polpa para que fosse possível realizar uma simulação laboratorial com o objetivo de avaliar a retenção de amido nos testes.

3. Determinação de Amido Solúvel no Filtrado do DDA

25 mL de filtrado das amostras obtidas dos testes de drenagem foram adicionados em 10 mL de ácido clorídrico a 10% (p/p). Esta mistura foi agitada por 10 minutos em agitador magnético e filtrada por gravidade em um funil com papel filtro faixa preta. 1 mL desta mistura foi adicionada em 8,5 mL de água. Adicionou-se 0,5 mL de reagente à base de iodo e o valor de absorvância foi medido após 1 minuto em um espectrofotômetro Hach Lange DR 900, a 610 nm. Este reagente à base de iodo foi composto de 7,5 g de KI com 5 g/L de I_2 . O equipamento havia sido zerado com a amostra antes da adição da solução de iodo. Uma amostra de amido superficial não-iônico foi utilizada como referência para realizar a equação de calibração do conteúdo de amido na amostra. O teste “branco” de absorvância da solução iodo-ácido clorídrico foi feito para subtrair o valor base da absorvância. A retenção de amido foi calculada como a subtração entre a quantidade de amido na polpa e amido no filtrado, em relação ao amido presente na polpa, conforme Equação (1).

$$\text{Retenção de amido} = (\text{amido na polpa} - \text{amido no filtrado}) \times 100\% / \text{amido na polpa} \quad (1)$$

4. Teste 1 de Formação de Folhas

Para o Teste 1 de Formação de Folhas, utilizou-se a mistura composta de 50% de polpa reciclada e 50% de polpa Kraft. Esta mistura foi diluída a uma consistência igual a 1% com filtrado

claro e água branca do processo em uma proporção de 50:50. O filtrado claro e água branca foram coletados da mesma máquina de papel de onde as polpas foram obtidas. O equipamento de formação de folhas Rapid Kötchen foi abastecido com água, cujos valores de condutividade e dureza foram ajustados para atingir os mesmos valores da amostra de filtrado claro. A gramatura das folhas de papel obtidas foi de 120 g/m².

5. Teste 2 de Formação de Folhas

Para o Teste 2 de Formação de Folhas, utilizou-se 100% de polpa reciclada. Esta polpa foi diluída com água cujos valores de condutividade e cálcio foram ajustados. A condutividade foi ajustada em 4 mS/cm e a concentração de cálcio em 520 mg/L Ca^{2+} . O equipamento de formação de folhas Rapid Kötchen foi abastecido com água, cujos valores de condutividade e dureza foram ajustados para atingir os mesmos valores citados acima. As cinco folhas formadas inicialmente de cada simulação foram descartadas. A gramatura das folhas de papel obtidas foi de 120 g/m².

6. Prevenção da Degradação do Amido

Água do circuito da máquina de papel contendo amido foi tratada com diferentes concentrações do produto inibidor da enzima amilase ou com biocida para comparação. Foi adicionado 1000 mg/L de amido em uma amostra de água branca com posterior adição de biocida de base monocloraamina a 20 ppm de cloro ativo ou de produto inibidor da enzima amilase (concentrações em mg/L do produto como comercializado). As concentrações de amido residual foram medidas utilizando solução de base iodo (7,5 g/L KI + 5 g/L I_2) após incubação de 2 horas a 45 °C.

Tabela 3. Adição de Químicos na Formação de Folhas com Polpa Reciclada + Polpa Kraft

Tempo (s)	Adição de Químicos	Dosagens
-45	Água Branca	-
-45	Amido Superficial de Milho	50 kg/t base seca
-40	Novo Polímero Anfótero (NPA)	Dosagens variadas
-15	Poliacrilamida catiônica convencional (PCC)	Dosagens variadas
-10	Bentonita	3,5 kg/t base seca
0	Drenagem	-

Tabela 4. Adição de Químicos na Formação de Folhas com 100% Polpa Reciclada

Tempo (s)	Adição de Químicos	Dosagens
-600	PAC	10 kg/t tal qual
-15	Sílica	3 kg/t tal qual
-10	Novo Polímero Anfótero (NPA)	Dosagens variadas
-10	Poliacrilamida catiônica convencional (PCC)	Dosagens variadas
0	Drenagem	-

RESULTADOS E DISCUSSÃO

1. Prevenção da Degradação do Amido

Foi estudado como o amido pode ser protegido da degradação com diferentes tratamentos. A Figura 1 mostra que o inibidor da enzima amilase foi eficiente na proteção do amido dissolvido e houve uma clara resposta ao aumento da dosagem. Um resultado similar foi obtido com vários outros tipos de biocidas, como glutaraldeído, dióxido de cloro e ácido perbóxico (Kolari et al, 2016). O biocida teve um efeito menor. Os resultados mostraram que o inibidor de enzima é superior quando comparado ao biocida em relação à proteção do amido. Este comportamento é análogo a outras situações em produção de papel. Por exemplo, micróbios anaeróbios podem produzir ácidos ao seu redor e provocar queda de pH nas águas do processo. Com a dosagem de biocidas, é possível eliminar estes micróbios, mas este tratamento não neutraliza os ácidos já produzidos pelo metabolismo dos mesmos, a menos que se adicione uma substância alcalina para neutralizar estes ácidos. De forma similar, com biocidas é possível matar as bactérias da amostra de água branca, mas as enzimas amilase já produzidas por estes organismos, continuam circulando no processo como impurezas e permanecem degradando as moléculas de amido ali presentes até que sejam inativadas por um químico inibidor.

2. Retenção do Amido Reciclado

De modo a encontrar o melhor sistema de retenção para capturar amido não-iônico, diferentes sistemas foram estuda-

dos. Através do ajuste de condutividade e dureza da água de diluição, os experimentos foram conduzidos simulando baixo consumo de água fresca em uma fábrica utilizando fibras recicladas como matéria-prima. A Figura 2 mostra que amido não-iônico não se retém à fibra sozinho. Com a aplicação de PAC apenas, menos de 10% do amido é retido. A adição de PAC e sílica melhora a retenção de amido levemente, mas o melhor resultado foi obtido através da combinação de PAC, sílica e o novo polímero anfótero (NPA) poliacrilamida de alto peso molecular (PAPM) ou floculante catiônico de médio peso molecular (FMPM), sendo que a poliacrilamida de alto peso molecular apresentou maior retenção em relação ao floculante catiônico de médio peso molecular.

3. Efeito dos Polímeros na Drenagem

A drenagem foi estudada através da coleta da manta de fibras retida no equipamento de drenagem com medição do teor seco após o experimento de drenagem e também após prensagem em laboratório (1 minuto com 4 bar de pressão), com polpa composta de 50% de fibras recicladas e 50% de fibras Kraft. A base química utilizada para observar o efeito de drenagem foi detalhada na Tabela 2. Os resultados, exibidos na Figura 3, evidenciam que o novo polímero anfótero (NPA) resultou em uma manta de fibras mais seca, em relação à poliacrilamida catiônica comum (PCC), ou seja, a drenagem foi mais eficiente. O teor seco da folha após prensagem é importante para que se possa aumentar a velocidade da máquina de papel, su-

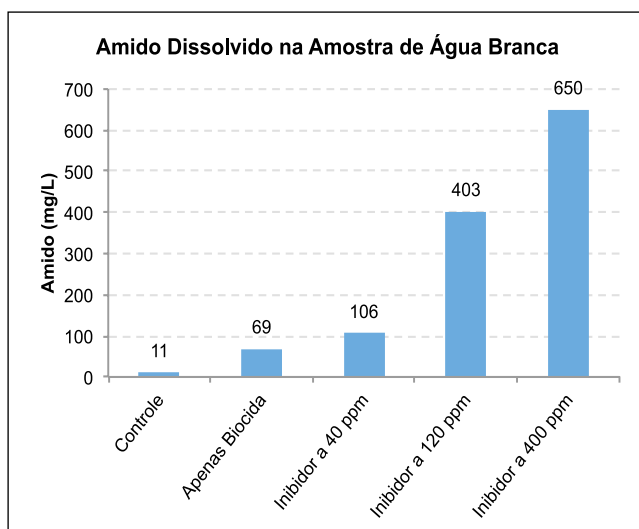


Figura 1. Quantidade de amido dissolvido na amostra de água branca, após adição de biocida ou inibidor de amilase para proteção da degradação do amido

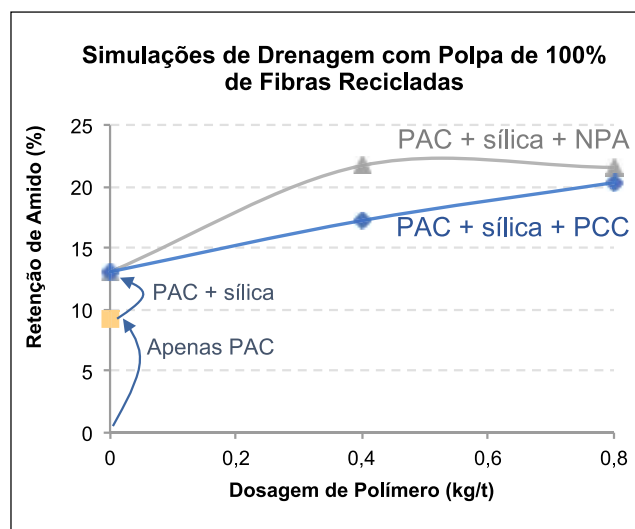


Figura 2. Retenção de amido nas simulações de drenagem com polpa composta de 100% de fibras recicladas

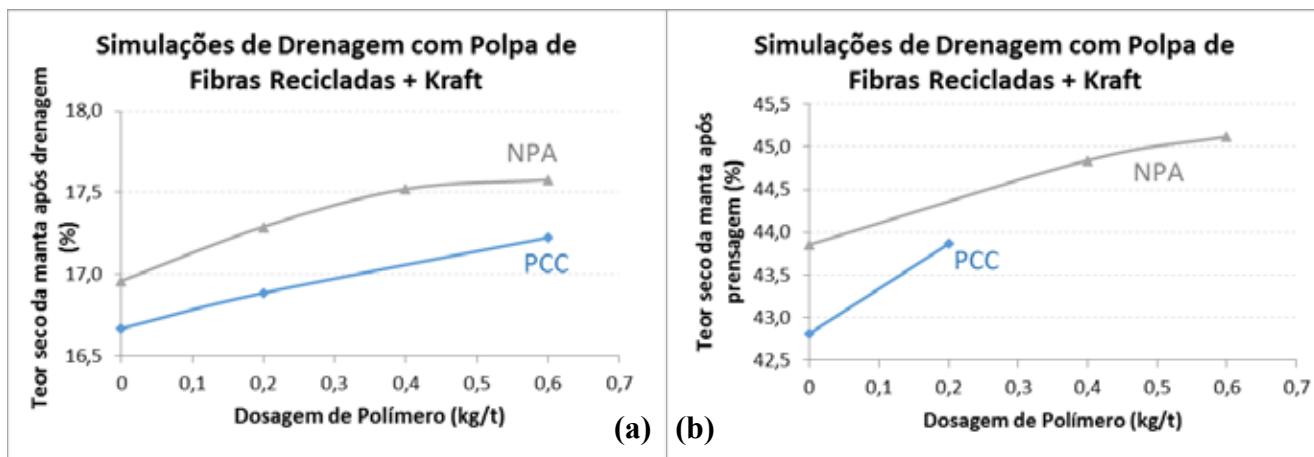


Figura 3. Teor seco da manta de fibras (a) após drenagem e (b) após prensagem

gerindo que o novo polímero anfótero molecular permitiria o aumento de produtividade da máquina.

4. Retenção de Primeiro Passo com Diferentes Polímeros

A retenção de primeiro passo foi medida pelos testes no equipamento DDA. A Figura 4 mostra que a retenção foi claramente melhor com o novo polímero anfótero (NPA) em relação ao polímero catiônico convencional (PCC). Uma melhoria na retenção contribui na máquina de papel para a limpeza, produtividade e retenção de aditivos, como cola interna.

5. Efeito dos Polímeros na Resistência do Papel

Os valores de SCT e teor de cinzas foram avaliados através da formação de folhas detalhada no Tópico 2.4, com mix de 50% de fibras recicladas e 50% de fibras Kraft. O objetivo foi avaliar o quanto o aumento do teor de cinzas na folha afeta os resultados de SCT. A Figura 5(b) mostra que o teor de cinzas foi elevado com o aumento das dosagens dos polímeros.

A Figura 5(a) mostra que a resistência avaliada pelo teste de SCT é maior com o novo polímero anfótero (NPA) para

todos os níveis de dosagem e também que ocorre significativa queda na resistência com o aumento da dosagem, como

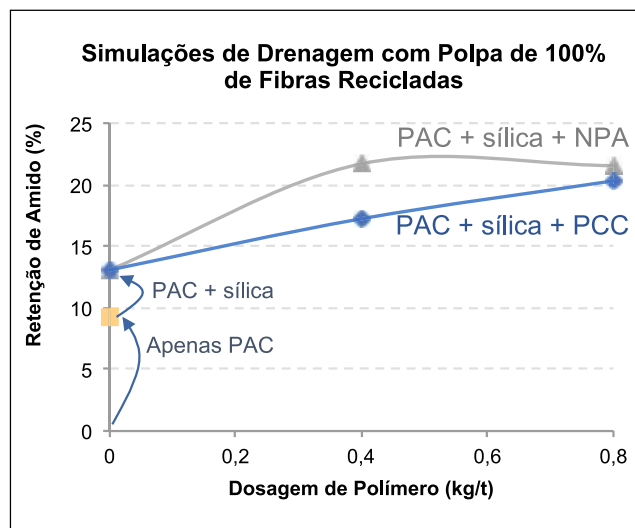


Figura 4. Simulações de retenção de primeiro passo com variação dos polímeros

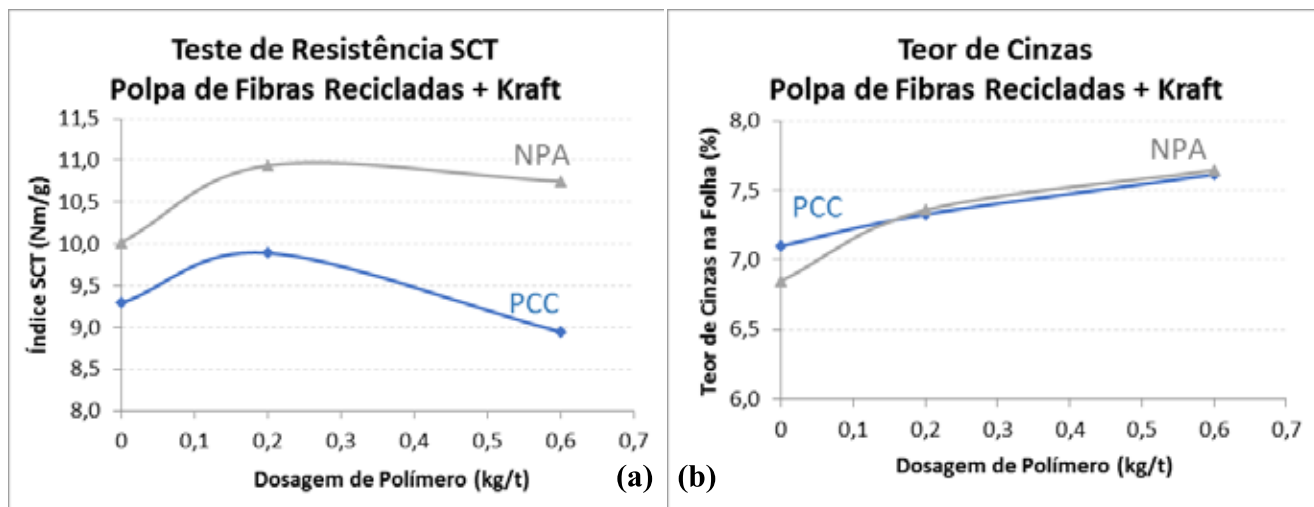


Figura 5. Formação de folhas com variação dos polímeros para avaliação de resistência (a) e teor de cinzas (b)

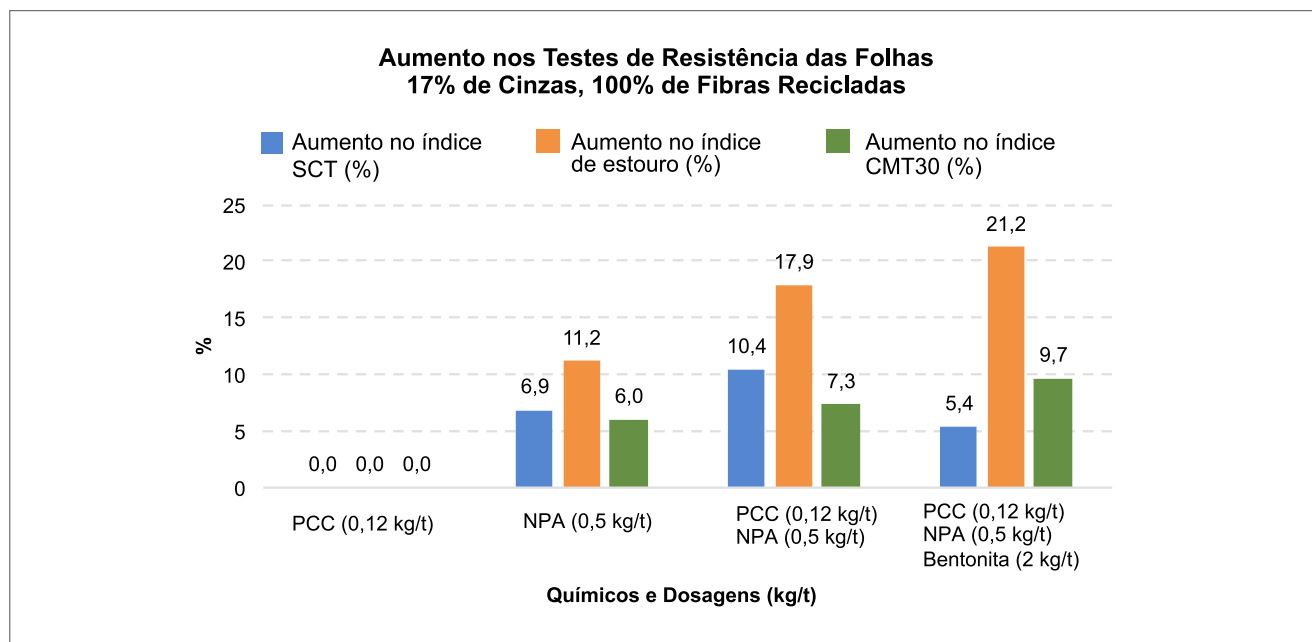


Figura 6. Resultados dos testes de resistência nas folhas formadas com 100% de fibras recicladas, em função da dosagem de químicos para retenção e drenagem

consequência da maior retenção de cinzas, apenas para a poliácridamida catiônica comum (PCC). Enfim, conclui-se que o novo polímero anfótero (NPA) em estudo apresentou melhor performance em manter a resistência da folha, mesmo com o aumento do teor de cinzas, o que não ocorre com a poliácridamida catiônica comum (PCC).

Para comparar o efeito do novo polímero anfótero (NPA) em estudo, em relação aos testes de resistência SCT (*short span compression test*), estouro e CMT (*concora medium test*), os valores destas propriedades foram medidos nas folhas formadas conforme o Tópico 2.5. A Figura 6 mostra a evolução dos resultados de resistência em função da variação dos sistemas químicos, utilizando o novo polímero anfótero (NPA), a poliácridamida catiônica comum (PCC) e bentonita. Nas avaliações de resistência da folha, o novo polímero anfótero (NPA) aumentou todos os valores de resistência.

CONCLUSÕES

Os experimentos de retenção e resistência foram conduzidos com fibras recicladas contendo amido superficial não-iônico e utilizando um analisador dinâmico de drenagem. O amido residual no filtrado, turbidez do filtrado, retenção de primeiro passo, tempo de drenagem, teor seco e resistência foram monitorados. O efeito em resistência (SCT, CMT e estouro) foi verificado através de estudos de formação de folhas com o reuso de água. Os resultados mostraram que a combinação de coagulante, micropartícula e um novo polímero anfótero melhoraram a retenção de amido e também a drenagem. De forma simultânea, uma melhoria significativa em resistência foi alcançada.

Estudos laboratoriais mostraram que o inibidor de enzima amilase foi eficiente na prevenção da degradação de amido. Este produto também foi testado em escala industrial em uma máquina de papel. Os resultados foram muito promissores, indicando a possibilidade de uma economia significativa na dosagem de amido.

De forma geral, o novo conceito apresentado neste artigo oferece valor para os produtores de papel por vários aspectos:

- Aumento de produtividade;
- Menor dosagem de amido;
- Maiores resultados de resistência com a mesma adição de matérias-primas ou os mesmos resultados de resistência com redução no consumo de matérias-primas;
- Consumo de matérias-primas de forma mais eficiente e sustentável;
- Menor carga de DQO para o tratamento de efluentes.

Ao final, confirma-se que esta inovação – o produto inibidor da enzima amilase combinado com o novo polímero anfótero – trazem novas possibilidades para o mercado de papel produzido com fibras recicladas. ■

REFERÊNCIAS

- KOLARI, M., EKMAN, J., IKÄVALKO, S. Prevention of starch degradation in pulp, paper or board making processes using zinc ions and an oxidizing biocide, *US Patent 9,278,874* granted in 2016, March 8th.