



República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(11) BR 112016017925-0 B1**



**(22) Data do Depósito:** 06/02/2015

**(45) Data de Concessão:** 11/01/2022

---

**(54) Título:** FORMULAÇÃO DE COLAGEM ESTABILIZADA

**(51) Int.Cl.:** D21H 17/16; D21H 17/17; D21H 17/24; D21H 17/31; D21H 21/16.

**(30) Prioridade Unionista:** 06/02/2014 FI 20145117.

**(73) Titular(es):** KEMIRA OYJ.

**(72) Inventor(es):** REETTA STRENGELL; JUHA LINDFORS; SARI HYVÄRINEN; SAULI VUOTI.

**(86) Pedido PCT:** PCT FI2015050075 de 06/02/2015

**(87) Publicação PCT:** WO 2015/118227 de 13/08/2015

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 02/08/2016

**(57) Resumo:** FORMULAÇÃO DE COLAGEM ESTABILIZADA. A presente invenção refere-se a formulações de agentes de colagem, especialmente, para estabilização de uma formulação de colagem, mediante um polissacarídeo não alimentício modificado. O método para preparação do polissacarídeo não alimentício modificado é também proporcionado.

“FORMULAÇÃO DE COLAGEM ESTABILIZADA”.

CAMPO DA INVENÇÃO

[0001] A presente invenção está correlacionada à fabricação de papel e, especialmente, a uma formulação de colagem estabilizada para ser usada na fabricação de papel e a um método para colagem de papel.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

[0002] O procedimento de colagem torna hidrofóbica a rede de fibras originais e, assim, previne ou reduz a penetração de água ou de outros líquidos aquosos dentro do papel. O procedimento de colagem impede o espalhamento e impressão através da tinta ou de cores de impressão. As fibras produtoras de papel apresentam uma forte tendência de interagir com a água. Essa propriedade é importante para o desenvolvimento de fortes ligações de hidrogênio entre as fibras, especialmente, durante a secagem, e é também a razão pela qual o papel perde sua resistência quando reumedecido. Uma alta absorvência é importante para determinadas classificações de papel, tais como, papel tipo toalha e lenço de papel. Também, um papel de meio corrugado deve ser capaz de absorver um determinado grau para adequadamente ser convertido no processo de formação de rugas. Por outro lado, essas propriedades são desvantajosas para diversos tipos de papéis, por exemplo, papel para embalagem de líquidos, camada de topo de papelão corrugado, papéis de escrita e impressão, e papéis de maior especialidade. A absorvência de água e líquido pode ser reduzida pela adição de agentes de colagem à matéria-prima do papel e/ou através da aplicação desses agentes à superfície do papel.

[0003] Desde os anos de 1950, diversas formas de agentes de colagem à base de resina de colofônia, na forma de formulações fortificadas em pasta ou dispersões, à base

de agente de colagem de dímero de alquil-ceteno (AKD), agente de colagem de anidrido alquenil-succínico (ASA), e polímeros, principalmente, à base de acrilato de estireno e maleinato de estireno, algumas vezes chamados de agentes de colagem poliméricos (PSAs), foram introduzidos no mercado. Nos dias de hoje, além do amido para melhoria da resistência do papel e de aglutinantes à base de polímeros para revestimento do papel, os agentes de colagem são os aditivos mais importantes usados para melhoria de qualidade na fabricação do papel.

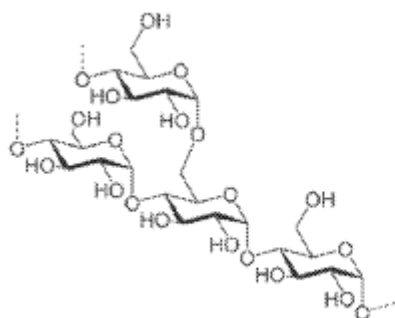
[0004] Quando da aplicação na fabricação de papel, uma emulsão ou uma dispersão de agente de colagem é preparada. Dentre outros usos na fabricação de papel, o amido catiônico é também comumente usado como um agente de estabilização das emulsões ou dispersões dos agentes de colagem.

[0005] O amido puro é um pó branco, sem sabor e sem odor, que é insolúvel na água fria ou no álcool. O amido consiste de dois tipos de moléculas: a amilose linear e helicoidal:



(1)

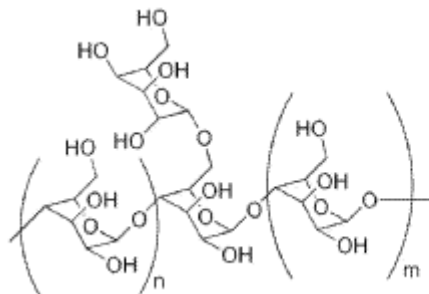
e a amilopectina ramificada:



(2)

[0006] Dependendo da origem da planta do amido, ele geralmente contém de 20% a 25% em peso de amilose e de 75% a 80% em peso de amilopectina.

[0007] As galactomananas são polissacarídeos que consistem de uma cadeia de manose com grupos laterais de galactose. Um segmento de uma galactomanana mostrando a cadeia de manose com uma unidade de ramificação de galactose é ilustrada abaixo.



(3)

[0008] As galactomananas não iônicas, como, por exemplo, a goma guar, foram usadas em emulsões de agente de colagem ASA sob condições controladas. Essas emulsões de ASA-goma guar foram submetidas a diversos tratamentos usando um rotor de deposição. Tipicamente, quanto maior for a quantidade de goma guar usada na emulsão mais estável será a emulsão. O uso de um adicional surfactante resulta em uma deposição menos uniforme e em um menor tamanho médio de partículas da emulsão.

[0009] Na descrição da Patente US 4.606.773, uma emulsão de agente de colagem de papel à base de anidrido alquenil-succínico (ASA) é preparada, usando um polímero catiônico solúvel em água e um amido catiônico como emulsificantes. No método divulgado, um polímero solúvel em água é usado como um agente auxiliar de emulsificação. Um polímero cationicamente modificado, tendo um peso molecular variando entre 20.000-750.000, é usado em conjunto com um

amido catiônico solúvel em água, em que a proporção em peso do amido catiônico para o polímero é entre 75:25 e 25:75.

[0010] Na aplicação de amido catiônico para estabilização de agente de colagem à base de ASA, tipicamente, é usada uma proporção de 1:1 a 4:1 do amido para ASA. Além disso, o amido usado é também uma importante fonte de nutrição. Portanto, para o desenvolvimento de soluções mais sustentáveis no futuro seria altamente vantajoso se desenvolver e usar agentes de colagem compreendendo agentes químicos não baseados em fontes alimentícias, como emulsificantes na fabricação de papel.

#### RESUMO DA INVENÇÃO

[0011] O objetivo da presente invenção é proporcionar uma formulação de agente de colagem estável para uso na fabricação de papel e produtos de papel.

[0012] Um adicional objetivo da presente invenção é proporcionar uma formulação de agente de colagem, cujos componentes sejam de origem não alimentícia, desse modo, tornando a formulação de agente de colagem de uso mais sustentável.

[0013] Além disso, outro objetivo da presente invenção é proporcionar um agente de estabilização mais eficaz para uso nas formulações de colagem.

[0014] A presente invenção proporciona ainda derivados modificados de polissacarídeos não alimentícios e antinutricionais. Os polissacarídeos não alimentícios modificados são usados com sucesso como estabilizantes nas formulações de colagem, sendo especialmente adequados para a fabricação de papel e produtos de papel, de acordo com a presente invenção.

[0015] Tipicamente, o amido tem sido usado como elemento de estabilização para os agentes de colagem. A presente invenção proporciona uma alternativa atrativa e

mais sustentável para o amido, cuja alternativa é de origem não alimentícia. Para fins ambientalmente técnicos, biopolímeros benignos devem ser usados, ao invés de amido, que é nutricionalmente importante.

[0016] Uma vantagem de substituir o amido por um polissacarídeo não alimentício e antinutricional é que uma maior quantidade de amido será disponibilizada para a finalidade nutricional.

[0017] Outra vantagem do método e do produto da presente invenção é que a concentração exigida dos polissacarídeos não alimentícios para prover o necessário efeito de estabilização para a formulação de colagem é acentuadamente mais baixa, se comparado a outros agentes estabilizantes, desse modo, proporcionando um intensificado efeito de estabilização. Portanto, é necessária uma quantidade consideravelmente menor de polissacarídeos, de acordo com a presente invenção, se comparado, por exemplo, à quantidade de amido exigida. Isso pode ainda diminuir o custo de preparação das emulsões de agente de colagem e, eventualmente, também, o custo da formulação do agente de colagem.

[0018] Além disso, outra vantagem da provisão do exigido efeito de estabilização mediante uso de uma menor quantidade de agente de estabilização é que a quantidade de agentes químicos necessária no subsequente processamento pode ser também diminuída.

[0019] Quando o amido é usado como estabilizante, ele não é totalmente retido no papel. O material não tratado estará contido nos eluentes do processo de fabricação do papel. Portanto, o uso de amido irá aumentar a carga orgânica de água residuária em um processo de fabricação de papel. Quando são usados os polissacarídeos não alimentícios modificados, de acordo com a presente

invenção, como, por exemplo, xilano e arabinogalactano, a quantidade de estabilizante necessária é consideravelmente mais baixa, reduzindo, desse modo, a carga orgânica nas águas residuárias.

[0020] A presente invenção proporciona um método de preparação de polissacarídeos não alimentícios modificados, provendo um intensificado efeito de estabilização na formulação de colagem.

[0021] A presente invenção proporciona ainda uma formulação de colagem estabilizada e um método para preparação da mesma. O uso dessa formulação é também ilustrado.

#### BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

[0022] A figura 1 mostra resultados da colagem (Cobb60) de formulações de colagem estabilizadas, conforme a presente invenção, compreendendo um agente de colagem e um derivado aniônico de xilano.

[0023] A figura 2 mostra resultados da colagem (Cobb60) de formulações de colagem estabilizadas, conforme a presente invenção, compreendendo um agente de colagem e um derivado aniônico de arabinogalactano.

#### DESCRIÇÃO DETALHADA DA PRESENTE INVENÇÃO

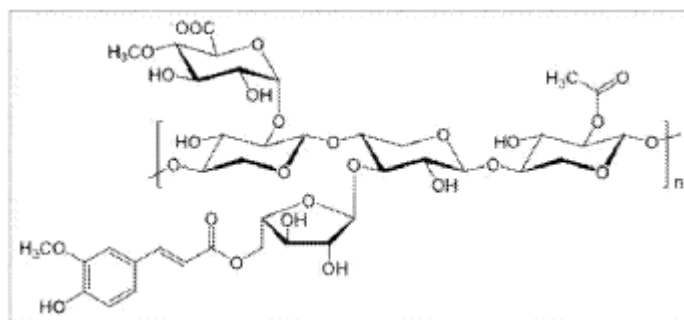
[0024] O termo polissacarídeos não alimentícios significa polissacarídeos que não são adequados para a provisão de uma fonte de dieta nutricional. Diferentemente do amido, os polissacarídeos não alimentícios não podem ser usados para fins nutricionais.

[0025] Os polissacarídeos não alimentícios incluem polissacarídeos não digestíveis, não contendo amido (NSP), consistindo de longas cadeias de unidades repetitivas de glicose. No entanto, diferentemente dos amidos, as unidades de glicose nos polissacarídeos que não contém amido são unidas por ligações de  $\beta$ -acetal. As

ligações de  $\beta$ -acetal não podem ser separadas pelas enzimas no trato digestivo. Os polissacarídeos que não contêm amido incluem, por exemplo, celuloses, hemiceluloses, gomas, pectinas, xilanos, mananas, glucanos e mucilagens. Típicos NSPs encontrados no trigo incluem os arabinoxilanos e a celulose. Preferivelmente, os polissacarídeos não alimentícios da presente invenção são selecionados de xilano, arabinogalactano ou misturas dos mesmos.

[0026] Em uma modalidade, a formulação de colagem estabilizada conforme a presente invenção compreende um agente de colagem e um polissacarídeo não alimentício modificado, o qual compreende xilano ou arabinogalactano, ou misturas dos mesmos.

[0027] O xilano (número CAS: 9014-63-5) é um exemplo de polissacarídeo altamente complexo, que é encontrado na parede celular da planta e em determinadas algas. O xilano é um polissacarídeo feito de unidades de xilose, que é um açúcar de pentose. Os xilanos estão quase sempre presentes como celulose nas paredes celulares das plantas, contendo, predominantemente, unidades de  $\beta$ -D-xilose ligadas, como no caso da celulose. A fórmula de um xilano pode ser representada conforme abaixo:



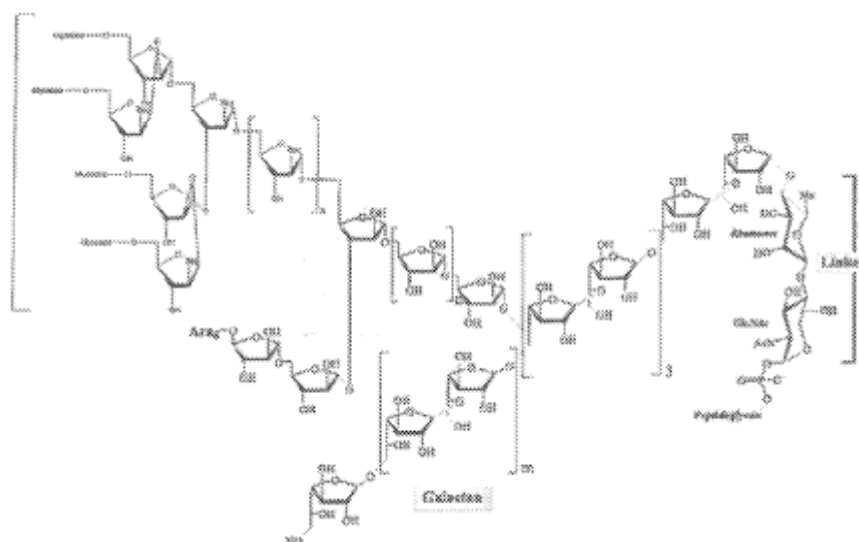
(4)

onde "n" é o número de unidades de xilose.

[0028] Outro exemplo específico de um polissacarídeo não alimentício é o arabinogalactano. O



arabinogalactano é um biopolímero, que consiste de monossacarídeos de arabinose e galactose. Duas classes de arabinogalactanos são encontradas na natureza: arabinogalactano de plantas e arabinogalactano microbiano. Nas plantas, o arabinogalactano é o principal componente de diversas gomas, incluindo a goma arábica e a goma ghatti (ou goma indiana). A arabinose e a galactose existem somente na configuração de furanose. Um exemplo de uma estrutura de arabinogalactano é apresentado pela seguinte fórmula:



(5)

[0029] Um arabinogalactano de origem de madeira, da árvore da espécie lariço (*Larix laricina*) é composto de d-galactose e l-arabinose, numa proporção molar de 6:1, acompanhado de pequenas quantidades de ácido D-glicurônico. Os arabinogalactanos são encontrados em uma variedade de plantas, mas, são mais abundantes na espécie *Larix occidentalis* (lariço ocidental).

[0030] Em um aspecto da presente invenção, é proporcionado um método para preparação de um polissacarídeo não alimentício modificado. As propriedades

dos polissacarídeos não alimentícios podem ser modificadas mediante funcionalização ou derivatização com variáveis agentes químicos. As propriedades dos polissacarídeos modificados, como, por exemplo, hidrofobicidade e/ou plastificação, podem ser ainda intensificadas pela modificação dos mesmos com grupos de éster e/ou grupos de éter dentro da cadeia da hemicelulose. Dependendo da qualidade dos substituintes, do grau de substituição, do tipo da cadeia, do peso molecular da cadeia restante, a solubilidade e as propriedades térmicas podem ser acentuadamente modificadas, e as propriedades de dispersão ainda mais intensificadas.

[0031] O método divulgado compreende modificar o polissacarídeo não alimentício através de funcionalização, usando um agente de funcionalização, que é capaz de prover o polissacarídeo não alimentício. Os polissacarídeos não alimentícios podem ser modificados para exibir propriedades catiônicas ou aniônicas. Existem diversos métodos disponíveis para executar essa provisão.

[0032] O polissacarídeo não alimentício da presente invenção é provido mediante transformação do mesmo em polissacarídeo aniônico com um adequado reagente de anionização. O presente método para anionicamente prover o polissacarídeo não alimentício compreende as etapas de:

- (i) proporcionar uma suspensão do polissacarídeo não alimentício e um álcool;
- (ii) introduzir uma solução aquosa básica na mistura da etapa (i), e agitar a resultante mistura;
- (iii) introduzir um reagente de anionização, tal como, um reagente de carboximetila na mistura da etapa (ii) e agitar a mistura resultante a uma temperatura elevada; e

(iv) lavar e filtrar o resultante derivado anionicamente carregado do polissacarídeo não alimentício, antes de uma etapa de recuperação.

[0033] Em uma modalidade da presente invenção, o derivado de polissacarídeo não alimentício aniônico contém, preferivelmente, grupos carboximetila com um alto grau de substituição. Esses derivados anionicamente carregados do polissacarídeo não alimentício são preparados mediante reação do polissacarídeo não alimentício, preferivelmente, com ácido monocloroacético, em um meio reacional variável. A reação do ácido monocloroacético com o polissacarídeo não alimentício prossegue mais rapidamente em temperaturas elevadas do que à temperatura ambiente.

[0034] Em um método de reação preferido conforme a presente invenção, os derivados anionicamente carregados dos polissacarídeos não alimentícios são preparados mediante reação do polissacarídeo não alimentício com um reagente de carboximetila. O polissacarídeo não alimentício é colocado em suspensão em um álcool, preferivelmente, etanol. Uma solução básica aquosa é introduzida na suspensão e a mistura resultante, preferivelmente, é vigorosamente agitada à temperatura ambiente, preferivelmente, por pelo menos 1 hora. O reagente de carboximetila é introduzido nessa mistura e a mistura resultante é agitada a uma temperatura elevada, durante pelo menos 2 horas. O produto resultante é vertido para eliminar o excesso da quantidade de água, neutralizado e purificado por meio de filtração, preferivelmente, por ultrafiltração (*cutoff* 1000 - execução a 1000).

[0035] Em uma modalidade, o polissacarídeo não alimentício compreende xilano ou arabinogalactano, ou misturas dos mesmos.

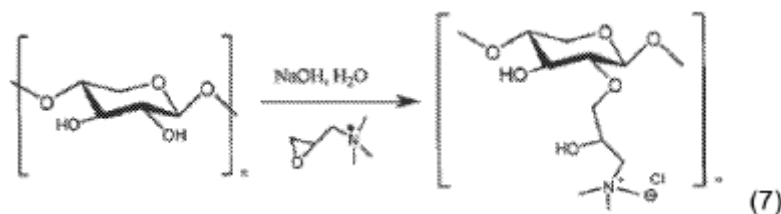
[0036] Preferivelmente, a base é um hidróxido de metal, mais preferivelmente, NaOH ou KOH, mais ainda preferivelmente, NaOH e ainda mais preferivelmente, uma solução aquosa de NaOH a 50%. O reagente de carboximetila, preferivelmente, é o ácido monocloroacético. Preferivelmente, a temperatura elevada é de 35 a 65°C, mais preferivelmente, de 45 a 65°C, como, por exemplo, 50°C.

[0037] Os polissacarídeos não alimentícios preferidos a serem anionizados na presente invenção incluem xilano e arabinogalactano, ou uma mistura dos mesmos.

[0038] Os reagentes de ionização podem ser selecionados de reagentes comercialmente disponíveis.

[0039] Em uma modalidade, o xilano é anionizado usando o ácido monocloroacético como reagente de anionização. O xilano é colocado em suspensão em etanol. Uma solução aquosa de NaOH a 50% é adicionada à suspensão e a mistura resultante é vigorosamente agitada à temperatura ambiente por 1 hora. Ácido monocloroacético é adicionado à mistura, com seguinte agitação à temperatura de 50°C por 2 horas. O produto resultante é vertido para eliminar o excesso de água, neutralizado e purificado por filtração.

[0040] O mecanismo da reação é o seguinte:



[0041] Em outra modalidade, o arabinogalactano é anionizado usando o ácido monocloroacético como reagente de anionização. O arabinogalactano é colocado em suspensão em etanol. Uma solução aquosa de NaOH a 50% é adicionada à suspensão e a mistura resultante é vigorosamente agitada à temperatura ambiente por 1 hora. Ácido monocloroacético é

adicionado à mistura, com seguinte agitação à temperatura de 50°C por 2 horas. O produto resultante é vertido para eliminar o excesso de água, neutralizado e purificado por filtração.

[0042] O grau de substituição (DS) dos derivados anionicamente carregados dos polissacarídeos não alimentícios é dependente dos reagentes, das proporções dos reagentes e das condições reacionais. O grau de substituição pode ser determinado mediante titulação potenciométrica, que é procedimento conhecido para um especialista versado na técnica.

[0043] O grau de substituição dos derivados anionicamente carregados dos polissacarídeos não alimentícios é preferivelmente de 0,03 a 1,0. O grau de substituição no xilano carregado de ácido monocloroacético é preferivelmente de 0,03 a 0,60, mais preferivelmente, de 0,06 a 0,31, enquanto para o arabinogalactano carregado de ácido monocloroacético é de 0,03 a 0,60, e mais preferivelmente, de 0,11 a 0,42.

[0044] Em outro aspecto da presente invenção, é proporcionada uma formulação de colagem estabilizada, compreendendo um agente de colagem e um polissacarídeo não alimentício anionicamente carregado.

[0045] O agente de colagem da formulação é preferivelmente um dímero de alquil-ceteno (AKD), um anidrido alquenil-succínico (ASA) ou misturas dos mesmos. A quantidade de ASA na formulação é de 0,5 a 5% em peso, preferivelmente, de 1,0 a 3,0% em peso, mais preferivelmente, de 1,0 a 2,0% em peso, ainda mais preferivelmente, de 1,0 a 1,5% em peso, sendo mais preferível, de 1,24 a 1,26% em peso, com relação ao peso da formulação.

[0046] Em uma modalidade, a formulação de colagem estabilizada compreende ASA ou AKD, e um xilano anionizado. O polissacarídeo é mais vantajosamente anionizado usando um reagente de carboximetila, tal como, o ácido monocloroacético, e, preferivelmente, o grau de substituição é menor que 1,0, mais preferivelmente, de 0,03 a 0,60, e mais ainda preferivelmente, de 0,06 a 0,31.

[0047] Em outra modalidade preferida, a formulação de colagem estabilizada compreende ASA ou AKD, e um arabinogalactano anionizado. O polissacarídeo é mais vantajosamente anionizado usando um reagente de carboximetila, tal como, o ácido monocloroacético, e, preferivelmente, o grau de substituição é menor que 1,0, mais preferivelmente, de 0,03 a 0,60, e mais ainda preferivelmente, de 0,11 a 0,42.

[0048] A quantidade de polissacarídeo não alimentício funcionalizado provida com relação ao agente de colagem na formulação de colagem estabilizada é de 0,05:1 a 0,15:1, preferivelmente, de 0,07:1 a 0,13:1, mais preferivelmente, de 0,09:1 a 0,11:1. Essas quantidades são consideravelmente menores do que as correspondentes quantidades de amido exigidas e testadas como referência. A quantidade de amido exigida para proporcionar o mesmo efeito de estabilização foi de aproximadamente 20 vezes maior.

[0049] A formulação de colagem estabilizada conforme a presente invenção se apresenta, preferivelmente, na forma de uma dispersão, mais preferivelmente, na forma de uma emulsão.

[0050] Em uma modalidade, a quantidade de ASA na formulação de colagem em emulsão é de 1,25% em peso, e a quantidade de xilano anionicamente modificado com reagente

de carboximetila, preferivelmente, ácido monocloroacético, com relação ao ASA, é de aproximadamente 0,1:1.

[0051] Em outra modalidade, a quantidade de ASA na formulação de colagem em emulsão é de 1,25% em peso, e a quantidade de arabinogalactano anionicamente modificado com reagente de carboximetila, preferivelmente, ácido monocloroacético, com relação ao ASA, é de aproximadamente 0,1:1.

[0052] A formulação, de acordo com a presente invenção, tipicamente, pode conter ainda emulsificantes, agentes auxiliares de retenção, como, por exemplo, Fennopol K3400 R.

[0053] A dosagem da formulação do agente de colagem, de acordo com a presente invenção, com relação à polpa é preferivelmente de 0,5 a 3 kg/t, quando a formulação compreende o agente de estabilização de polissacarídeo não alimentício provido.

[0054] Em um adicional aspecto da presente invenção, é proporcionado um método para preparação da formulação de colagem estabilizada. O agente de colagem e o polissacarídeo não alimentício provido são colocados em contato dentro de uma solução aquosa, pelo que, uma dispersão é formada.

[0055] Em uma modalidade, o polissacarídeo não alimentício catiônico é primeiramente dissolvido em água ou em um solvente aquoso, com posterior introdução do agente de colagem. A mistura é então homogeneizada. O agente de colagem é preferivelmente misturado com a provisão de uma solução aquosa do polissacarídeo não alimentício, de modo a garantir uma eficiente mistura.

[0056] Preferivelmente, a formulação de colagem é formada pela homogeneização da mistura aquosa. A

homogeneização pode ser realizada sob alta pressão, preferivelmente, a uma pressão de 140 a 160 bar.

[0057] Em ainda outro aspecto da presente invenção, é proporcionado o uso da formulação de colagem estabilizada, conforme acima ilustrado, para colagem de papel e produtos de papel. Uma dosagem preferida da formulação de colagem com relação à polpa é de 0,5 a 3 kg/t.

[0058] A eficiência de colagem da formulação de colagem pode ser avaliada pela preparação de folhas experimentais e medição do valor de Cobb60 do produto de papel resultante de um processo de fabricação que utiliza a formulação de colagem. O valor de Cobb60 determina a absorvência de água do papel colado, de acordo com a Norma ISO 535:1991(E).

[0059] Usando a formulação de colagem estabilizada conforme a presente invenção são obtidos valores de Cobb60 iguais aos valores obtidos quando se usa o amido como estabilizante. Desse modo, é possível substituir as formulações de amido estabilizadas por formulações compreendendo polissacarídeos não alimentícios, sem sacrificar a capacidade de estabilização ou a qualidade do produto de papel final.

[0060] É ainda observado que a quantidade do polissacarídeo não alimentício modificado provido pode ser claramente menor, possivelmente, 1/10 ou mesmo 1/20 com relação à quantidade de amido necessária, para o alcance de resultados iguais. A quantidade do agente de estabilização nas emulsões das formulações de colagem pode ser significativamente menor, como, por exemplo, 1/20 da quantidade, se comparada ao amido como estabilizante. Isso proporciona um particular efeito sobre a carga de agente



químico na água efluente e ao pó-processamento e reciclagem do efluente.

[0061] A seguir, a presente invenção será descrita em maiores detalhes e fazendo-se, especificamente, referência a exemplos, os quais não são pretendidos de limitar a presente invenção.

#### EXEMPLOS

##### Preparação de xilano aniônico mediante carboximetilação do xilano

[0062] Três amostras com variáveis graus de substituição são preparadas a partir de um polissacarídeo não alimentício (xilano).

[0063] O xilano foi colocado em suspensão, em etanol, em seguida, foi adicionada à suspensão uma solução aquosa de NaOH a 50%, e a mistura reacional foi vigorosamente agitada à temperatura ambiente durante 1 hora. A seguir, ácido monocloroacético (MCAOH) a uma concentração de 80% foi adicionado à mistura reacional e a temperatura do banho da reação foi elevada para 50°C. Depois de 2 horas, o produto resultante foi precipitado com adição de água, filtrado e lavado com etanol aquoso (70%) e finalmente lavado com etanol puro, antes do procedimento de secagem.

[0064] Para quantidades específicas de reagentes, ver a Tabela 1 para maiores detalhes. Todos os reagentes são comercialmente disponíveis.

##### Preparação de arabinogalactano aniônico mediante carboximetilação do arabinogalactano

[0065] Duas amostras com variáveis graus de substituição são preparadas a partir de um polissacarídeo não alimentício (arabinogalactano).

[0066] O arabinogalactano foi colocado em suspensão, em etanol, em seguida, foi adicionada à

suspensão uma solução aquosa de NaOH a 50%, e a mistura reacional foi vigorosamente agitada à temperatura ambiente durante 1 hora. A seguir, ácido monocloroacético (MCAOH) a uma concentração de 80% foi adicionado à mistura reacional e a temperatura do banho da reação foi elevada para 50°C. Depois de 2 horas, o produto resultante foi vertido para eliminar o excesso da quantidade de água, neutralizado e purificado por meio de ultrafiltração (*cutoff* 1000 - execução a 1000).

[0067] Para quantidades específicas de reagentes, ver a Tabela 1 para maiores detalhes. Todos os reagentes são comercialmente disponíveis.

#### Análise dos xilanos aniônicos e arabinogalactanos aniônicos sintetizados

[0068] O grau de substituição (DS) dos xilanos e arabinogalactano aniônicos foi medido por meio de titulação potenciométrica. A temperatura de decomposição das amostras ( $T_{10\%}$ ) foi também medida.

[0069] Na Tabela 1 são apresentados graus de substituições e temperaturas de decomposição dos xilanos aniônicos e arabinogalactanos aniônicos sintetizados.

Tabela 1

Código da Amostra	Polissacarídeo não alimentício (g)	MCAOH (g)	NaOH (g)	Etanol (g)	DS (Titulação potenciométrica)	Temperatura de Decomposição (°C)
CM_X311	Xilano (30 g)	4,5	7	120	0,12	257
CM_X411	Xilano (30 g)	3,0	5	120	0,06	255
CM_X711	Xilano (30 g)	7,5	10	120	0,31	259
CM_Ag111	Arabinogalactano (30 g)	7,5	10	120	0,42	228
CM_Ag211	Arabinogalactano (30 g)	2,0	3	120	0,11	213

#### Preparação de formulações de colagem estabilizadas

[0070] Emulsões de ASA são preparadas usando um misturador de cozinha, com um tempo de mistura de 2 minutos, após o que as emulsões são passadas através de um homogeneizador, a uma pressão de 150 bar.

[0071] Primeiramente, a emulsão de colagem é preparada a partir de emulsões de ASA a 1,25%, usando xilano anionizado, conforme visto na Tabela 1, com uma proporção de ASA de 0,1:1, como estabilizante.

[0072] Em seguida, uma emulsão de colagem é preparada a partir de emulsões de ASA a 1,25%, usando arabinogalactano anionizado, conforme visto na Tabela 1, com uma proporção de ASA de 0,1:1, como estabilizante.

[0073] Como referência, uma emulsão de colagem é preparada também a partir de amido (Raisamyl 50021) e de uma emulsão de ASA a 1,25%, usando uma proporção de amido para ASA de 2:1, como estabilizante. Adicionais amostras de referência são feitas a partir de emulsões de ASA a 1,25%, usando xilano e arabinogalactano sem anionização, nas proporções de 0,1:1, como estabilizantes.

#### Preparação de folhas experimentais de laboratório e resultados da colagem

[0074] Folhas experimentais de laboratório, com gramatura de 80 g/m<sup>2</sup>, são preparadas mediante introdução de um fornecimento de polpa Kraft de madeira dura/madeira mole (50/50), tendo um pH de 8,5, nas formulações estabilizadas de colagem preparadas no exemplo acima. Nenhum agente de carga é usado no resultante processamento de papel e a quantidade final de amido úmido é de 5 kg/t. A dosagem da formulação de colagem estabilizada é de 0,75 kg/t. O produto K 3400R (200 g/t) foi usado como agente auxiliar de retenção.

[0075] Os resultados do teste de Cobb60 para a formulação de agente de colagem estabilizada por xilano

aniônico são ilustrados na figura 1, ilustrando ainda os resultados da amostra de referência para o amido catiônico e xilano.

[0076] Os resultados do teste de Cobb60 para a formulação de agente de colagem estabilizada por arabinogalactano aniônico são ilustrados na figura 2, ilustrando ainda os resultados da amostra de referência para o amido catiônico e arabinogalactano.

[0077] Quanto menor for o número de Cobb60 melhor será a colagem, isto é, o produto de papel será mais hidrofóbico e, por consequência, irá absorver menos água.

[0078] A figura 1 mostra que as folhas de papel em que o xilano anionizado é usado são mais hidrofóbicas do que quando é usado o agente de colagem à base de amido catiônico.

[0079] A figura 2 mostra que as folhas de papel em que o arabinogalactano anionizado é usado são mais hidrofóbicas do que quando é usado o agente de colagem à base de amido catiônico.

## REIVINDICAÇÕES

1. Formulação de colagem estabilizada **caracterizada** por compreender um agente de colagem e um derivado anionicamente carregado de um polissacarídeo não alimentício, o qual compreende xilano ou arabinogalactano, ou uma mistura destes, em que o polissacarídeo não alimentício é selecionado a partir do grupo que consiste em celulosas, hemicelulosas, gomas, pectinas, xilanos, mannanos, glucanos e mucilagens.

2. Formulação, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato de que o agente de colagem é dímero de alquil ceteno (AKD) ou anidrido alquenil succínico (ASA), ou uma mistura destes.

3. Formulação, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato de que o derivado anionicamente carregado do polissacarídeo não alimentício é obtido mediante modificação do polissacarídeo não alimentício com um reagente de carboximetila.

4. Formulação, de acordo com a reivindicação 3, **caracterizada** pelo fato de que o reagente de carboximetila é o ácido monocloroacético.

5. Formulação, de acordo com a reivindicação 4, **caracterizada** pelo fato de que o grau de substituição do derivado anionicamente carregado do polissacarídeo não alimentício é de 0,03 a 1,0.

6. Formulação, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato de que o polissacarídeo não alimentício é xilano ou arabinogalactano, ou uma mistura destes.

7. Formulação, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato de que a dita formulação está na forma de uma dispersão.

8. Formulação, de acordo com a reivindicação 7, **caracterizada** pelo fato de que a dispersão é uma emulsão.

9. Formulação, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato de que a proporção do derivado anionicamente carregado do polissacarídeo não alimentício para o agente de colagem é de 0,05:1 a 0,15:1.

10. Método para preparação de uma formulação de colagem estabilizada, conforme definida na reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o agente de colagem e o derivado anionicamente carregado do polissacarídeo não alimentício compreendendo xilano ou arabinogalactano, ou mistura destes, são colocados em contato com uma solução, de forma que uma dispersão é formada, mediante homogeneização a uma pressão de 140 a 160 bar.

11. Método para a colagem de papel e produtos de papel **caracterizado** por compreender obter a formulação, conforme definida na reivindicação 1, e colar papel e produtos de papel coma formulação.

12. Método, de acordo com a reivindicação 11, **caracterizado** pelo fato de que a dosagem da formulação de colagem estabilizada na polpa é de 0,5 a 3 kg/t.

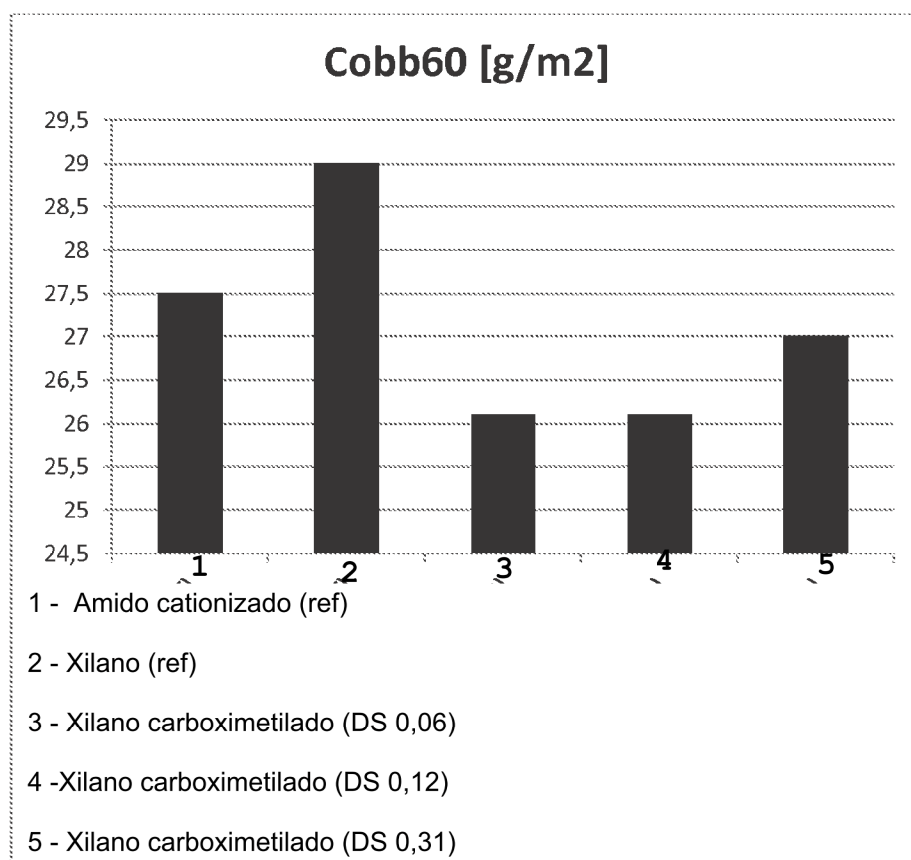
13. Método para preparação do derivado anionicamente carregado do polissacarídeo não alimentício, conforme definido na reivindicação 1, **caracterizado** por compreender as etapas de:

(i) fornecer uma suspensão do polissacarídeo não alimentício, compreendendo xilano ou arabinogalactano, ou uma mistura destes, e um álcool;

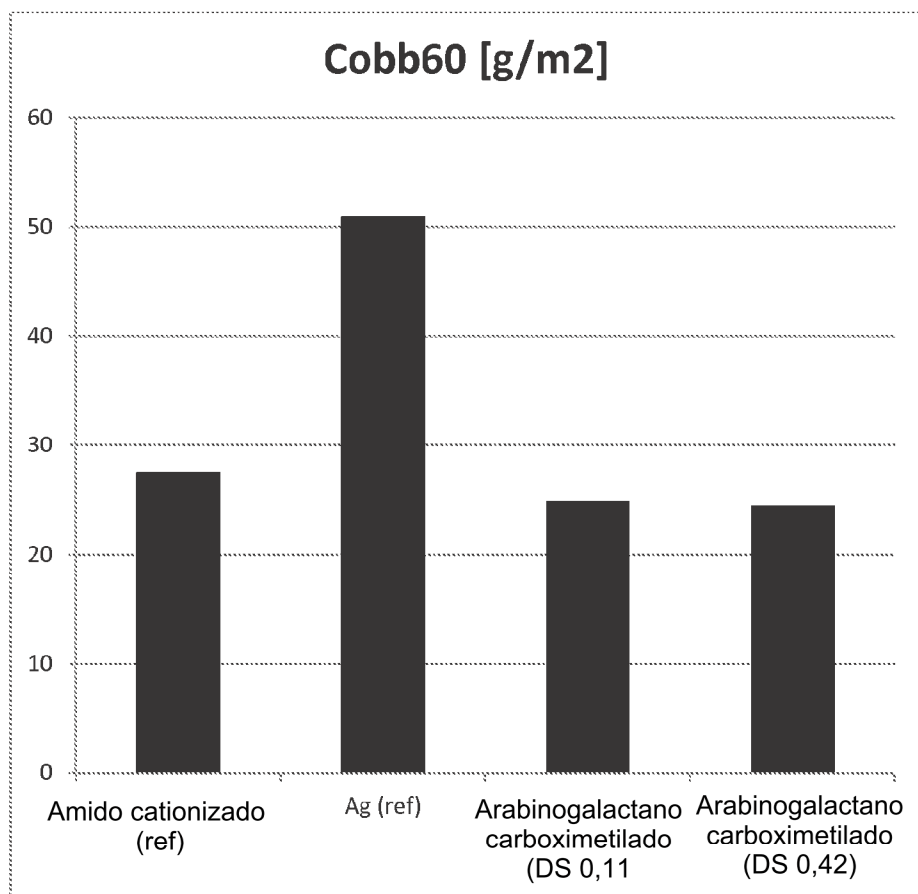
(ii) introduzir uma solução aquosa básica na mistura da etapa (i), e agitar a mistura resultante;

(iii) introduzir o reagente de carboximetila na mistura da etapa (ii) e agitar a mistura resultante a uma temperatura elevada; e

(iv) lavar e filtrar o derivado anionicamente carregado do polissacarídeo não alimentício resultante, antes de uma etapa de recuperação.

**FIG. 1**



**FIG. 2**