



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0518965-9 B1

(22) Data do Depósito: 08/12/2005

(45) Data de Concessão: 13/06/2017



(54) Título: MÉTODO DE CONTROLE DE ESPUMA EM UM SISTEMA DE PRODUÇÃO DE POLPA E PAPEL

(51) Int.Cl.: C08K 5/00

(30) Prioridade Unionista: 10/12/2004 US 60/635,359

(73) Titular(es): SOLENIS TECHNOLOGIES CAYMAN, L.P.

(72) Inventor(es): HUAI N. CHENG; ERIC O. FERNANDEZ; JOHN M. SHEEPY

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"MÉTODO DE CONTROLE DE ESPUMA EM UM SISTEMA DE PRODUÇÃO DE POLPA E PAPEL"**.

Este pedido reivindica o benefício do Pedido Provisório dos Estados Unidos Série Número 60/635.359, depositado em 10 de dezembro de 2004, os conteúdos do qual sendo, por isto, incorporados por referência.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

Campo da Invenção

Esta invenção refere-se a emulsões de óleo em água para uso como antiespumantes em aplicações de moagem de polpa de celulose e papel. O antiespumante compreende uma mistura de óleo (de um óleo de triglicerídeo ou uma mistura de óleos de triglicerídeos e silicone), um agente de estabilização (para produzir a mistura de óleo estável na emulsão), partículas de sílica hidrofóbicas, tensoativos, dispersantes e outros componentes. A emulsão é utilizável diretamente em baixas concentrações para controlar espuma.

Descrição da Técnica Relacionada

Os antiespumantes são necessários em moinhos de polpa e papel para 1) reduzir a espuma indesejada e, desse modo, aumentar a drenagem de água a partir do emaranhado de polpa, 2) minimizar a perda de químicos de processo, e 3) aumentar a capacidade do equipamento. O aperfeiçoamento continuado da tecnologia de antiespumante é altamente desejável, particularmente com relação à eficiência de custo, cumprindo com os regulamentos ambientais, e redução de contaminantes indesejados nos produtos de polpa e papel.

Entre as aplicações de antiespumantes, as aplicações de moagem de polpa e papel envolvendo licores negros são consideradas as mais desafiantes. O licor negro de Kraft é encontrado em concentrações e composições diferentes em moinhos de Kraft diferentes, e podem ainda serem diferentes em estágios desejados dentro do mesmo moinho. Para ilustração, um licor negro de Kraft pode conter 33% de lignina, 27% de ácidos orgânicos, 23% de componentes inorgânicos, 6% de extrativos (tais como resinas de madeira, ácidos e resina graxos, di e triglicerídeos, estéris ésteres, este-

róis, etc.), e 11% de sódio ligado. Muitos destes componentes (tais como ácidos graxos, lignina e frações de resina de madeira) são estabilizadores de espuma naturais. Nota-se que os ácidos e resinas graxos estão nas formas saponificadas/sais no pH alcalino do licor negro. Em adição, aditivos químicos também se adicionam à carga de tensoativo, especialmente no moinho de papel. Particulados, tais como finos e cargas de papel, podem também estabilizar a espuma sob algumas condições. Além disso, o licor negro no moinho requer altas temperaturas e alto pH.

As aplicações adicionais de polpa e papel de antiespumantes incluem seu uso em processo de polpa de sulfito, e em efluente e outro tratamento de água. Para muitas destas aplicações, o uso de óleos de triglicérido pode ser particularmente atrativo porque eles são distinguidos por serem menos tóxicos e mais "verdes" do que outros óleos. Os antiespumantes usados nas aplicações de polpa e papel podem também serem usados para outros usos industriais não-alimentícios.

Considerando-se que muitos antiespumantes são conhecidos, os antiespumantes de moinho de polpa mais efetivos são emulsões de óleo em água baseadas em silicone. Na emulsão de óleo em água, a água constitui a fase contínua. Um antiespumante de silicone simplificado para aplicações de moinho de polpa consiste em quatro componentes: 1) água, 2) silicone, 3) partículas de sílica hidrofóbicas, e 4) um ou mais dispersantes, tensoativos e aditivos. Dentro deste esquema geral, existem uma variedade de formulações de antiespumante diferentes possíveis, diferindo na composição ou funcionalidade, número de componentes, natureza dos materiais escolhidos, e no processo de manufaturamento.

As emulsões antiespumantes são difíceis de manufaturar, requerem composições e processos específicos para produzir emulsões estáveis. Se a emulsão "quebra" e separação de fase ocorre, o antiespumante diminui em eficiência, em adição ao problema de colisão e formação de depósito. Desse modo, uma emulsão antiespumante bem sucedida tem que satisfazer o requerimento de minimização de espuma e estabilidade da emulsão. Ela deve também ser microbiologicamente inerte. Em adição, se a emulsão anti-

espumante pode aperfeiçoar a drenagem, ela tem um valor aumentado.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

Esta invenção refere-se a composições de emulsão de óleo em água estáveis que podem ser usadas para controle de espuma em aplicações de prensa de polpa e papel, compreendendo:

- 1) uma mistura de óleo de um óleo de triglicerídeo (ou uma mistura de óleos de triglicerídeo), e óleo de silicone ou outro material de silicone. O nível de óleo de silicone ou material de silicone é maior do que 2,5% por peso;
- 2) um agente de estabilização ou compatibilização para o óleo de triglicerídeo/óleo de silicone, ou mistura de material de silicone;
- 3) partículas hidrofóbicas;
- 4) tensoativos e/ou dispersantes;
- 5) água, a 51% por peso ou mais alto.

Em adição, outros ingredientes, tais como espessadores e biocidas, podem ser opcionalmente adicionados. Todos os componentes funcionais da emulsão, por exemplo, óleos de triglicerídeo, misturas de óleos de triglicerídeos, óleos de silicone, materiais de silicone, agentes de estabilização ou compatibilização, tensoativos e dispersantes, têm pontos de inflamação de 60°C (140°F), ou mais altos.

Opcionalmente, o ajuste do pH é feito na emulsão antiespumante, usando ácido ou base, a um pH desejado, de modo a aperfeiçoar a estabilidade da emulsão.

"Ponto de inflamação" significa a temperatura mínima na qual um líquido desprende vapor no interior de um vaso de teste em concentração suficiente para formar uma mistura inflamável com ar perto da superfície do líquido, e deve ser determinada usando os métodos de teste apropriados. Para líquidos que têm uma viscosidade de menos do que 45 SUS a (100 graus F) 37,8 graus C, e que não contêm sólidos suspensos, e não têm uma tendência de formar uma película superficial enquanto sob teste, o método de teste apropriado é especificado no Método Padrão de Teste para Ponto de Inflamação pelo Testador Fechado Tag (ASTM D-56-70), e deve ser usa-

do para determinar o ponto de Inflamação. Para líquidos que têm uma viscosidade de 45 SUS ou mais a (100 graus F) 37,8 graus C, ou que contêm sólidos suspensos, ou têm uma tendência de formar uma película superficial enquanto sob teste, o método de teste apropriado é especificado no Método

5 Padrão de Teste para Ponto de Inflamação pelo Testador Fechado Pensky-Martens (ASTM D-93-71), e deve ser usado para determinar o ponto de Inflamação.

Esta invenção também refere-se ao uso destas emulsões no controle de espuma nas aplicações de polpa e papel.

10 As vantagens das composições antiespumantes do presente pedido incluem 1) uso diminuído de óleo de silicone ou material de silicone, 2) custo mais baixo, e 3) perfis ambientais mais favoráveis.

DESCRIÇÃO DO DESENHO

A Figura 1 é um gráfico da tensão superficial de misturas de óleo

15 de soja - óleo de mamona em várias concentrações.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Todas as quantidades são dadas por peso, a menos que de outro modo notado. Percentagens são dadas como percentagem em peso de peso total. As razões são dadas como razões em peso.

20 Os antiespumantes do presente pedido referem-se a composições antiespumantes de óleo em água, compreendendo água, uma mistura de óleo, um agente de estabilização ou compatibilização para a mistura de óleo, partículas hidrofóbicas, tensoativos e/ou dispersantes, e outros componentes em processos específicos para formar a emulsão de óleo em água. A

25 mistura de óleo compreende um ou mais de óleos de triglicerídeos e um ou mais silicones. Todos os componentes funcionais da emulsão, por exemplo, óleos de triglicerídeos, misturas de óleos de triglicerídeos, óleos de silicone, materiais de silicone, agentes de estabilização ou compatibilização, tensoativos e dispersantes, têm pontos de inflamação de (140°F) 60°C, ou mais al-

30 tos.

O presente antiespumante pode ser usado para controlar a espuma produzida em várias aplicações de polpa e papel. O antiespumante

pode ser usado em outras aplicações de uso final, tal como, por exemplo, controle da espuma associado com têxteis, detergentes e tratamento de despejo de água.

As emulsões antiespumantes são composições que são caracterizadas como emulsões de óleo em água estáveis contendo 51% ou mais por peso de água. Uma característica chave destas emulsões antiespumantes é o uso de uma mistura de óleo, compreendendo silicone, óleo de triglicerídeo, e um agente de estabilização, que são compatíveis com a formação de uma emulsão de óleo em água estável. A composição não contém óleo de hidrocarboneto ou quaisquer outros solventes orgânicos com pontos de inflamação de (140°F) 60°C, ou mais altos. O teor de silicone é pelo menos 2,5% por peso baseado no peso da emulsão (preferivelmente maior do que 5% por peso). Preferivelmente, ela contém dois ou mais tensoativos para otimizar as propriedades.

Como agente de estabilização para o óleo de triglicerídeo e o silicone, um fosfolípídeo é preferido; lecitina é mais preferida. Por exemplo, metil éster de óleo de soja e óleo de silicone são usualmente não compatíveis ~~um com o outro (isto é, formam duas fases separadas)~~. A adição de 1% de lecitina aumenta a compatibilidade do metil éster de óleo de soja e óleo de silicone por cerca de 40%.

A composição antiespumante aqui ensinada tem utilidade no controle de espuma em aplicações de polpa e papel, preferivelmente para antiespumamento de licor negro produzido no tratamento de polpa, e para o tratamento de efluente de água de moinhos de polpa e papel.

As composições antiespumantes do presente pedido exibem várias características desejáveis, que são seletivamente usadas para formulações específicas que proporcionam produtos comercialmente viáveis com bons resultados. Algumas das características desejáveis incluem 1) o uso de misturas de óleo, compreendendo um ou mais óleos de triglicerídeo, e um ou mais óleos de silicone, ou materiais de silicone, resultando em composições ambientalmente mais favoráveis e materiais menos custosos; 2) sílica hidrofóbica e métodos de preparação de sílica hidrofóbica usando materiais am-

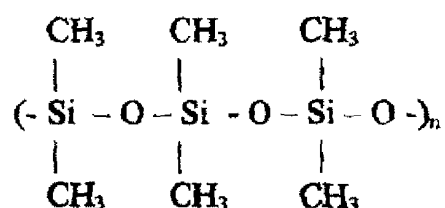
bientalmente mais favoráveis.

Nas emulsões de óleo em água, a composição da mistura de óleo varia de cerca de 5 a 45% (preferivelmente cerca de 15 a cerca de 40%), partículas hidrofóbicas de cerca de 0,05% a cerca de 10,0% (preferivelmente cerca de 0,2 - cerca de 5,0%), tensoativos e/ou dispersantes de cerca de 0,1 a cerca de 8,0% (preferivelmente cerca de 0,2 - cerca de 4,0%, e preferivelmente dois ou mais tensoativos e/ou dispersantes), opcionalmente espessadores de cerca de 0 a cerca de 5% (preferivelmente cerca de 0 - cerca de 2%), e opcionalmente biocidas de cerca de 0 a cerca de 5% (preferivelmente cerca de 0 - cerca de 3%). O nível mínimo de silicone é cerca de 2,5% por peso, preferivelmente cerca de 5%, ou mais alto. O teor de água na emulsão é cerca de 51% por peso, ou mais alto. Todos os componentes da emulsão têm pontos de inflamação de (140°F) 60°C, ou mais altos.

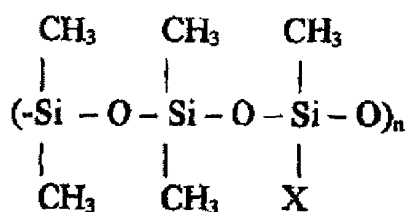
Por "óleo de triglicerídeo" é definido para significar óleos de planta ou fontes animais, por exemplo, gordura animal, óleo de soja, óleo de milho, óleo de mamona, e suas misturas. Também incluídos estão óleos vegetais modificados, por exemplo., metil éster de óleo de soja, e etil éster de óleo de soja. ~~As misturas de óleo de triglicerídeo aqui usadas são compatíveis e não separam fases.~~ Desse modo, dois óleos podem ser misturados em qualquer razão de peso. Por exemplo, uma mistura de óleo de soja e óleo de mamona terá a razão de peso preferível de cerca de 96:4. Para uma mistura de metil éster de óleo de soja e óleo de soja, a razão de peso preferível é cerca de 90:10.

A seguinte terminologia é usada para as substâncias contendo silicone:

1. "Óleo de silicone" refere-se somente ao óleo de silicone compreendendo principalmente poldimetilsiloxano, tais como Fluidos Dow Corning® (Dow Corning Corporation, Midland Michigan), ou fluidos General Electric's SF 96 (Wilton, CT).



2. Produto de silicone modificado, por exemplo, um sistema polimérico de silicone enxertado ou reticulado. Um exemplo é o silicone poliéter, com a seguinte estrutura:



onde X = poliéter, tais como poli(etileno glicol), poli(propileno glicol), ou copolímeros. Muitos destes produtos de silicone modificados têm propriedades ativas de superfície, e são tensoativos de silicone.

3. Produto de silicone formulado. Este contém uma mistura formulada que compreende um ou mais de óleos de silicone (conforme acima), produtos de silicone modificados (conforme acima), e sílica ou sílica hidrofóbica.

4. "Material de silicone". Este termo refere-se a produto de silicone modificado (conforme acima), e/ou produto de silicone formulado (conforme acima).

5. "Silicone". Este termo refere-se a óleo de silicone e/ou produto de silicone modificado (conforme acima), e/ou produto de silicone formulado (conforme acima).

O silicone usado compreende de cerca de 0-99% por peso de óleo de silicone (preferivelmente cerca de 0,5-80%), cerca de 0-30% por peso de produtos de silicone modificados (preferivelmente cerca de 0,2-10%), e cerca de 0-60% por peso de produtos de silicone formulados (preferivelmente cerca de 0,2-45%). O total do óleo de silicone, produtos de silicone modificados e produtos de silicone formulados deve ser aproximadamente 99% do silicone usado. Alguns exemplos de produtos de silicone modifica-

dos são Dow Corning[®] Q2-5247, Dow Corning[®] 3581 Modificador de Performance, Dow Corning[®] 3580 Modificador de Performance, Dow Corning[®] 5329 Modificador de Performance, Dow Corning[®] 2-5573 Modificador de Performance (de Dow Corning Corporation, Midland, MI), ICM 14P, ICM 884
5 e ICM 280B (de ICM, Cassopolis, MI), SF1188A, DA 40, e DA 33 (de GE Silicones, Wilton, CT). Alguns exemplos de produtos de silicone formulados são Pulpsil[®] 160 C e Pulpsil[®] 330C (de Wacker), Antifoam A, Pulpaid[®] 2000, Pulpaid[®] 3000, Pulpaid[®] 3379, Pulpaid[®] 3500, Pulpaid[®] 3550, Pulpaid[®] 3056, Pulpaid[®] 3600, Pulpaid[®] 3754, e Pulpaid[®] 3990 (todos de Dow Corning Corporation, Midland MI), e Defoamer S-409-4 (de DeBourg Corp., Chicago, Ill.).
10

O termo "agente de estabilização" refere-se a qualquer material usado em pequenas quantidades que diminuem a tendência do óleo de triglicerídeo e do silicone se separarem em duas fases em uma emulsão. O agente de estabilização, portanto, inclui um agente que compatibiliza o silicone e o óleo de triglicerídeo para formar uma fase única. O agente de estabilização preferido é um fosfolípido. O agente de estabilização mais preferido é a lecitina. Outro exemplo do agente de estabilização é um produto de silicone modificado.
15

O termo "espessador" refere-se a um material polimérico, que, em uma concentração baixa, aumenta a viscosidade de uma solução aquosa e ajuda a estabilizar a emulsão. Exemplos de espessadores são hidroxietilcelulose hidrofobicamente modificada (HMHEC), Polímero de Emulsão Solúvel em Álcali Hidrofobicamente Modificado (HASE), resina etoxilatada de uretano hidrofobicamente modificada (HEUR), goma xantana, goma guar, metilcelulose e carboximetilcelulose.
20
25

O óleo de triglicerídeo e o silicone formam uma mistura de óleo. O agente de estabilização permite que a mistura de óleo permaneça estável na emulsão. A razão de peso do silicone e do óleo de triglicerídeo varia, e pode ser de cerca de 6:94 a cerca de 90:10, e uma faixa preferencial é de cerca de 14:86 a cerca de 84:16. O peso do agente de estabilização é preferivelmente acima de cerca de 0,1%, e, mais preferivelmente, acima de cerca de 0,5 baseado no peso da mistura de óleo. O peso do agente de estabiliza-
30

ção é preferivelmente abaixo de cerca de 10% e, mais preferivelmente, abaixo de cerca de 6,0% baseado no peso da mistura de óleo.

Em uma concretização, a emulsão antiespumante contém uma mistura de "óleo base", compreendendo mistura de óleo de triglicerídeo e óleo de silicone. Nesta concretização, a razão por peso do óleo de triglicerídeo:óleo de silicone é de cerca de 33:67 a cerca de 50:50. O óleo base junto com um agente de estabilização é misturado com tensoativos e/ou dispersantes, e água, para formar uma emulsão antiespumante. Esta formulação é para ser comparada a uma emulsão antiespumante na qual o óleo base é produzido a partir dos componentes de silicone, sem o óleo de triglicerídeo (ou ésteres graxos) e estabilizador. Todos os outros ingredientes permanecem os mesmos. Usando-se a composição e o processo descrito aqui, anti-espumamentos eficazes foram obtidos para as emulsões antiespumantes que são grosseiramente equivalentes ao antiespumante de silicone no qual o óleo base não contém óleo de triglicerídeo.

Em outra concretização, um mínimo de cerca de 2,5% de silicone (em adição ao óleo de triglicerídeo) é usado para um antiespumante efetivo. Sem desejar ~~estar ligado por teoria, acredita-se que uma quantidade~~ mínima de silicone proporciona aperfeiçoamento por pelo menos duas razões: 1) baixa tensão superficial, e 2) transporte rápido das partículas de sílica. Óleos de silicone ou materiais de silicone diferentes podem ser usados para produzir resultados favoráveis. O sistema de emulsão, que compreende uma composição equilibrada de componentes (partículas hidrofóbicas, silicone, óleo de triglicerídeo, fosfolípídeo, tensoativos, água, e outros componentes menores), é então capaz de reduzir efetivamente a espuma.

As partículas de sílica hidrofóbicas são as partículas hidrofóbicas preferidas da composição da emulsão. Exemplos de partículas hidrofóbicas incluem, mas não estão limitadas a, etileno bistearamida, ceras natural ou sintética, e sílica hidrofóbica.

A sílica hidrofóbica opcionalmente tem uma distribuição bimodal de tamanhos de partícula, com tamanhos médios das partículas de cerca de 2 um e 110 um. A sílica hidrofóbica é disponível comercialmente, por exem-

plo., Aerosil[®] R972, de Degussa Corporation (Parsippany, NJ).

Tipicamente, a sílica hidrofóbica pode ser produzida pelo cozimento de uma mistura bem misturada de partículas de sílica e um ou mais óleos de silicone (ou, alternativamente, pelo tratamento das partículas de sílica com silanos reativos) a uma temperatura alta prescrita. Uma variação é usar um tensoativo contendo silicone, totalmente ou em parte, no lugar do óleo de silicone no tratamento térmico acima mencionado. Alternativamente, um óleo de triglicerídeo pode ser aplicado na superfície das partículas de sílica para produzir uma sílica hidrofóbica.

Tradicionalmente, os materiais de sílica hidrofóbica usados são baseados no óleo de silicone cozido na sílica. Foi surpreendentemente descoberto que é possível cozer óleos de triglicerídeo em sílica para produzir materiais de sílica hidrofóbica. Os óleos de triglicerídeo normalmente não reagem com a sílica. De fato, quando um óleo de triglicerídeo é aquecido com sílica em nitrogênio, ou sob vácuo abaixo de 200°C, nenhuma reação substancial é observada. Verificou-se que quando a sílica é minimamente revestida com ou óleo de soja ou óleo de mamona, e aquecida na presença de ar a cerca de 100°C a 200°C ~~com partículas de sílica, o óleo reage com a sílica.~~ Sem desejar estar ligado por teoria, acredita-se que a oxidação parcial do óleo de triglicerídeo facilita a ligação do óleo de triglicerídeo às partículas de sílica, tornando as partículas de sílica hidrofóbicas. A temperatura de reação preferida é cerca de 120°C a 170°C, e mais preferida cerca de 150°C. As partículas de sílica reagidas com óleo de triglicerídeo resultantes flutuam na água deionizada, indicando sua natureza hidrofóbica. Desse modo, uns poucos grãos de sílica podem ser postos na parte superior de um béquer de água deionizada. Se a partícula de sílica afunda, ela não é hidrofóbica. Se a partícula de sílica flutua, ela é hidrofóbica.

Os tensoativos são uma parte essencial da emulsão antiespumante. Eles contribuem grandemente para duas funções: 1) minimizar a espuma, e 2) estabilizar a emulsão. Na espuma de moinho de polpa de Kraft, as lâminas de espuma são estabilizadas por estabilizadores de espuma naturais no licor negro (por exemplo., ácidos graxos, lignina, e frações de resi-

na de madeira). O tensoativo substitui estes estabilizadores de espuma naturais e, desse modo, enfraquece ou quebra as bolhas. Com relação a segunda função, um tensoativo necessita dispersar e estabilizar as partículas de óleo na água para formar a emulsão. Estas duas funções têm requerimentos diferentes, e a formulação preferivelmente compreende dois ou mais tensoativos.

Os tensoativos preferidos são os tipos não-iônicos. Alguns exemplos incluem, mas não estão limitado a, sorbitan éster de ácido graxo, glicerol éster de ácido graxo, ácido graxo - aduto de poli(óxido de alquilenos), aduto de alquil álcool poli(óxido de alquilenos), aduto de alquilfenol poli(óxido de alquilenos), poli(óxido de alileno), e emulsificantes baseados em silicone.

Os biocidas são opcionalmente usados para ajudar a preservar as emulsões. Exemplos de biocidas, incluem, mas não estão limitados a, benzoato de sódio, benzisotiazolina, e 3,5-dimetil-tetrahydro-1,3,5-H-tiadiazina-2-tiona (Biocida N-521, "Dazomet").

Processos apropriados têm sido encontrados para produzir emulsões com composições desejadas. Em adição, a emulsão tem que ser efetiva no controle de espuma, ~~ter boa estabilidade de fase, e capaz de ser~~ protegida de ataque microbiológico pelo uso de um biocida adequado.

Este é um método geral para a preparação de uma emulsão antiespumante. O método consiste em adicionar partículas hidrofóbicas, tais como sílica hidrofóbica, e um agente de estabilização, tal como lecitina, à mistura de óleo (óleo de triglicerídeo e silicone) a uma temperatura. A temperatura pode variar de temperatura ambiente a 100°C, preferivelmente a temperatura é de 50°C a 90 °C, e, mais preferivelmente, de 60°C a 80°C. Os tensoativos são, em seguida, adicionados e misturados por um período de tempo para assegurar boa mistura, enquanto mantém a temperatura. Uma vez que a mistura é uniforme, qualquer silicone adicional (se houver) é vagarosamente adicionado, enquanto se mistura e se mantém a temperatura. Em seguida água é misturada com as partículas hidrofóbicas, agente de estabilização e mistura de óleo, para formar uma emulsão. Opcionalmente a(s) água(s) pode(m) conter espessante(s) polimérico(s). Desse modo, uma dis-

persão uniforme de espessador(es) polimérico(s) é primeiro preparada em água à temperatura ambiente antes da adição para produzir a emulsão. Uma solução de espessador típica é geralmente em concentração de cerca de 1% baseada na quantidade de água; contudo, a concentração dependerá do espessador usado. A solução de espessador é misturada usando-se um misturador de alto cisalhamento se necessário para obter uma solução ou dispersão de espessador uniforme lisa. A solução de espessador é então adicionada às partículas hidrofóbicas, agente de estabilização e mistura de óleo. Água adicional é adicionada vagorosamente, e a temperatura da emulsão é permitida cair. Uma emulsão de óleo em água é formada. Se necessário, um misturador de alta intensidade pode ser usado para aperfeiçoar a uniformidade da emulsão.

Verificou-se que para teores baixos de silicone, temperaturas mais baixas, tal como temperatura ambiente, podem ser usadas. As partículas hidrofóbicas, tal como sílica hidrofóbica, são misturadas em óleo de triglicerídeo à temperatura ambiente e agitadas. Os tensoativos são então adicionados, seguido opcionalmente pelo(s) espessador(es) polimérico(s) e biocida. ~~Uma agente de estabilização, tal como lecitina, é então adicionado,~~ seguido por uma metade do silicone enquanto se agita. A solução é agitada por um período de tempo para obter uniformidade, e então o resto do silicone é adicionado. Água é então adicionada muito vagorosamente com agitação vigorosa. A emulsão final deve ter uma textura cremosa lisa. Um técnico no assunto pode determinar qual temperatura adequada estaria usando a informação aqui.

Os exemplos seguintes servirão para ilustrar a invenção, partes e percentagens sendo por peso, a menos que de outro modo indicado.

EXEMPLOS

Exemplo 1: Uso de Lecitina como Agente de Estabilização

Vários produtos foram avaliados para aumentar a miscibilidade de soja metil éster e óleo de silicone (Tabela 1). O procedimento de avaliação requer a adição de um corante vermelho (isto é, Óleo vermelho O biological stain de Sigma-Aldrich, St. Louis, MO) para realçar o óleo de triglicerí-

deo em uma mistura de óleo de triglicerídeo/óleo de silicone. Quantidades iguais de soja metil éster e óleo de silicone (isto é, 25 mL de cada óleo) são misturadas em um recipiente de vidro de 100 mL. Uma concentração de 1% por peso de um agente de estabilização baseada no peso da mistura de óleo (por exemplo, lecitina) foi adicionada e bem misturada. As misturas foram avaliadas para miscibilidade após um dia pela medição com uma régua do comprimento de separação da camada superior. A miscibilidade é reportada como uma comparação de porcentagem de produto versus não produto.

Conforme pode ser visto a partir da Tabela 1, Lecigran 5750, um produto de lecitina sem óleo de Riceland, foi verificado ser bem sucedido no aumento da miscibilidade de óleo de silicone e soja metil éter.

Tabela 1. Miscibilidade entre óleo de triglicerídeo e óleo de silicone após adição de vários agentes de estabilização e desestabilização. Uma % negativa significa maior separação de fase; uma % positiva significa menor separação de fase, conforme comparada ao controle (isto é, nenhum agente de estabilização).

Agente de Estabilização (1%)	Miscibilidade de soja metil éster (%)
Nenhum Produto	0
Alcolec [®] Lecitina Hidroxilatada Z3 (American Lecithin, Oxford, CT)	-20
Alcolec [®] Lecitina S (American Lecithin, Oxford, CT)	0
Paniplex [®] Sódio Estearoil Lactilato SK (ADM, Olathe, Kansas)	20
Panodan [®] FDP K (Danisco, New Century, Kansas)	20
Alcolec [®] 392 Concentrado de Proteína de Soro de Leite (NZMP, Lemoyne, PA)	40
Lecigran [®] Lecitina 5750 (Riceland, Stuttgart, Arkansas)	40
Pluronic [®] co-polímeros 31 R-1 (BASF, Parsippany, NJ)	-40
ICM 280 B (Cassopolis, MI)	-20

Agente de Estabilização (1%)	Miscibilidade de soja metil éster (%)
Surfonic® Poliglicol Ésteres de Óleo de Mamona CO 30 (HUNTSMAN, Houston, TX)	-20
Pluronic® co-polímeros L61 (BASF, Parsippany, NJ)	-60

Exemplo 2

Tensão Superficial para as Misturas de Óleo de Triglicerídeo e Óleo de Silicone

A tensão superficial de várias misturas de óleo vegetal foi medida com um Tensiômetro de Processador Kruss K12 (Kruss USA - NC). Este equipamento mede a tensão superficial com método de placa de Wilhelmy. A técnica é bem conhecida na arte, e consiste em uma placa de platina delgada suspensa para a partir do braço de uma balança que mergulha em um líquido. O recipiente que retém o líquido é gradualmente abaixado, e a força na balança é registrada no ponto de destaque. A tensão superficial é calculada a partir da força de destaque, o peso e o perímetro da placa.

Verificou-se que uma mistura de 96%:4% de óleo de soja:óleo de mamona gerou um mínimo na tensão superficial (Figura 1). Um número de amostras variou na quantidade de óleo de soja e óleo de mamona que foram produzidos (Tabela 2). Os resultados da célula de espuma são mostrados na Tabela 3. A avaliação da eficiência do antiespumante indicou que a performance ótima do antiespumante foi obtida em uma razão baixa de óleo de mamona:óleo de soja, possivelmente 96% de óleo de soja e 4% de óleo de mamona. Este valor está de acordo com a tensão superficial mínima.

Tabela 2. Composição de emulsão antiespumante (todos os números em peso%)

Ingredientes	Def-a	Def-b	Def-c	Def-d
Óleo de Soja	17,5	17,2	16,8	16,5
Óleo de Mamona	0,4	0,7	1,1	1,4
Lecitina	0,8	0,8	0,8	0,8
Sílica Hidrofóbica	1,4	1,4	1,4	1,4
Pulpsil® Silicone 160 C (Wacker Chemie AG)	7,6	7,6	7,6	7,6

Ingredientes	Def-a	Def-b	Def-c	Def-d
Dow Corning® Q2/5247 Silicone (Dow Corning)	1,7	1,7	1,7	1,7
Span 80 Sorbitano Monooleato (Uniqema)	0,4	0,4	0,4	0,4
Tween 20 Polissorbato (Uniqema)	0,2	0,2	0,2	0,2
Goma xantana	0,4	0,4	0,4	0,4
Água	69,4	69,4	69,4	69,4
Biocida N-521 Biocida (Verichem)	0,2	0,2	0,2	0,2

Tabela 3: Resultados da célula de espuma para as emulsões antiespumantes (todos os números em ml de espuma, 30 ppm usados no teste).

Antiespumante	Óleo de Soja: Óleo de Mamona	$V_{0,75}$	V_5
Def-a	98:2	35	450
Def-b	96:4	40	450
Def-c	94:6	55	485
Def-d	92:8	60	465

Exemplo 3: Antiespumantes com Óleo de Triglicérides e Óleo de Silicône

Os antiespumantes foram avaliados por sua eficiência de antiespumamento em uma célula de espuma, consistindo em um cilindro Nalgene® tipo laboratório graduado, o fundo do qual foi modificado com um furo de escape para permitir drenagem e recirculação. Para circulação do líquido, o licor negro foi bombeado a partir do fundo de escape através de uma bomba mecânica (a uma velocidade constante de 1800 rpm), e bombeou-se o licor negro para o topo do cilindro. A temperatura da coluna foi controlada usando-se fita de isolamento e aquecimento. Volumes iguais de licor negro foram adicionados à coluna para cada teste, e a temperatura foi mantida constante através de todo teste (por exemplo, 80°C). A espuma foi gerada pela introdução de ar via um bocal de tubo de ¼ de polegada não-selado no circuito fechado de recirculação. O volume da espuma foi medido de 15 em 15 segundos por 5 minutos. O antiespumante foi adicionado ao licor negro imediatamente antes da geração de espuma. Pelo menos um curso de controle foi

feito todo dia onde nenhum antiespumante é adicionado. As condições da célula de espuma foram ajustadas tal que o curso de controle deu um volume de espuma em 5 minutos (V_5) de cerca de 2000 ml. Para consistência, todos os valores reportados de volumes de espuma foram normalizados para $V_5 = 1000$ ml para o curso de controle para um dado dia. Nos dados reportados, os volumes de espuma normalizados em 45 segundos ($V_{0,75}$) e 5 minutos (V_5) são dados.

Os resultados para dois antiespumantes são mostrados na Tabela 4. As composições são mostradas na Tabela 5. O antiespumante Def-b contém 96:4 de óleo de soja:óleo de mamona como o óleo de triglicerídeo, e 0,8% de lecitina como o agente de estabilização. O antiespumante Def-A contém óleo de silicone (viscosidade de 1000 centistokes), mas nenhum óleo de triglicerídeo e lecitina. As duas emulsões antiespumantes dão eficiência de antiespumamento comparáveis. Desse modo, embora o óleo de silicone seja substituído com óleo de soja, óleo de mamona, e lecitina, a eficiência do antiespumante é similar.

Tabela 4. Resultados de célula de espuma para as emulsões antiespumantes (todos os números em ml de espuma)

Antiespumante	Nível de Uso	$V_{0,75}$	V_5
Def-A	30 ppm	60	490
Def-b	30 ppm	40	450

Tabela 5. Composição de emulsão antiespumante (todos os números em peso%)

Ingredientes	Def-A	Def-B
Mistura de Óleo Vegetal	0	17,9
Óleo de Silicone, 1000 cs	18,0	0
Lecitina	0	0,8
Sílica Hidrofóbica	1,4	1,4

Ingredientes	Def-A	Def-B
Pulpsil® Silicone 160 C (Wacker Chemie AG)	7,7	7,6
Dow Corning® Q2/5247 Silico- ne (Dow Corning)	1,7	1,7
Span 80 Sorbitan Monooleato (Uniqema)	0,4	0,4
Tween 20 Polisorbato (Uniqema)	0,2	0,2
Goma Xantana	0,4	0,4
Água	70,0	69,4
Biocida N-521 Biocida (Verichem)	0,2	0,2

Exemplo 4. Variações no Revestimento Hidrofóbico de Silica

Os materiais de sílica hidrofóbica usados nos exemplos anteriores são todos baseados no óleo de silicone, ver, por exemplo, Patente dos Estados Unidos 3.076.768, publicada em 05 de fevereiro de 1963, cozido em sílica. Isto demonstra que é possível cozer óleos de triglicerídeo em sílica.

Os óleos de triglicerídeo normalmente não reagem com sílica. De fato, quando um óleo de triglicerídeo é aquecido com sílica em nitrogênio, ou sob vácuo abaixo de 200°C, nenhuma reação substancial é observada. Foi descoberto que quando óleo de soja ou óleo de mamona é aquecido em ar a 150°C com partículas de sílica por 3 horas ou mais, o óleo reage com sílica. As partículas de sílica reagidas com óleo vegetal resultantes flutuam na água, indicando sua natureza hidrofóbica.

Exemplo 5. Processo para a Preparação de um Antiespumante

Um exemplo de um método geral para a preparação de uma emulsão antiespumante é conforme se segue. As partículas hidrofóbicas, tais como sílica hidrofóbica, mais lecitina, são adicionadas ao óleo de triglicerídeo (ou mistura de óleo de triglicerídeo) a cerca de 70°C. Outras temperaturas podem ser usadas entre temperatura ambiente e 120°C, dependendo da formulação particular usada. Um técnico no assunto pode vislumbrar qual

temperatura seria melhor para sua formulação particular. Em seguida, os tensoativos são adicionados e misturados por 30 minutos mantendo a temperatura em cerca de 70°C. Uma vez que a mistura é uniforme, os materiais de silicone são adicionados vagorosamente enquanto se mistura e enquanto a temperatura é mantida a cerca de 70°C. Separadamente uma dispersão uniforme de espessador(es) polimérico(s) é preparada em água à temperatura ambiente a cerca de 1% de concentração total; um misturador de alto cisalhamento é usado (por exemplo, homogeneizador IKA T25, espumador de leite Aerolatte, ou rompedor sônico Tekmar, se necessário) para obter uma solução ou dispersão uniforme lisa. Esta é, em seguida, adicionada à mistura de óleo. Água adicional à temperatura ambiente é adicionada vagorosamente com mistura. Uma emulsão satisfatória boa deve ser formada quando arrefecida à temperatura ambiente. Se necessário, um misturador de alta intensidade pode ser usado para aperfeiçoar a uniformidade da emulsão.

15 Exemplo 6. Processo para a Preparação de um Antiespumante

Este processo à temperatura ambiente é adequado para um antiespumante com um teor mais baixo de silicone. Em geral, menos do que cerca de 6% ~~de material de silicone baseado na emulsão total é usado para~~ este processo, embora percentagens mais altas possam ser usadas, tais como 8, 10 ou 12%. Um técnico no assunto vislumbraria qual a percentagem de material de silicone opera melhor em sua formulação específica. A sílica hidrofóbica é misturada no óleo de triglicerídeo à temperatura ambiente e agitada por 30 minutos. Os tensoativos são, em seguida, adicionados, seguido pelo(s) espessador(es) polimérico(s) e biocida. A lecitina é adicionada, seguido por uma metade do silicone com agitação. Agita-se por 15 minutos, e, em seguida, adiciona-se o resto do silicone. Água é adicionada muito vagorosamente com agitação vigorosa. A emulsão final deve ter uma textura cremosa lisa.

Não é pretendido que os exemplos aqui apresentados devam ser construídos para limitar a invenção, mas, preferivelmente, eles são submetidos para ilustrar algumas das concretizações específicas da invenção. Várias modificações e variações da presente invenção podem ser feitas sem fugir do escopo das reivindicações em anexo.

REIVINDICAÇÕES

1. Método de controle de espuma em um sistema de produção de polpa e papel, caracterizado pelo fato de que compreende adicionar a um sistema de produção de polpa e papel uma emulsão de óleo-em-água compreendendo:
- 5
- a) uma mistura de óleo compreendendo silicone e pelo menos um óleo de triglicerídeo,
 - b) um agente de estabilização selecionado de fosfolipídios e produtos de silicone modificados,
 - 10 c) partículas hidrofóbicas selecionadas de partículas de etileno bistearamida, partículas de ceras natural e sintética, e partículas de sílica hidrofóbica, e
 - d) tensoativos e/ou dispersantes, e
- em que o teor de silicone é maior do que 2,5% por peso do peso total da emulsão, e em que a mistura de óleo, o agente de estabilização, e os tensoativos e os dispersantes têm pontos de inflamação de 60°C (140°F) ou mais altos.
- 15
2. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a emulsão compreende ainda espessadores e biocidas.
- 20
3. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a quantidade da mistura de óleo é de 5 a 45% por peso e a quantidade das partículas hidrofóbicas é de 0,05 a 10,0% por peso baseado no peso total da emulsão.
4. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a mistura de óleo é de 7 a 27% por peso do peso total da emulsão e as partículas hidrofóbicas é de 0,2 a 5% por peso do peso total da emulsão.
- 25
5. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o óleo de triglicerídeo é um óleo animal ou um óleo vegetal.
- 30
6. Método de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que o óleo de triglicerídeo é selecionado a partir do grupo consistindo em óleo de soja, óleo de milho, óleo de mamona, metil éster de óleo de soja,

etil éster de óleo de soja, e misturas dos mesmos.

7. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o silicone é selecionado a partir do grupo consistindo em óleo de silicone, produto de silicone modificado, produto de silicone formulado, e
5 misturas dos mesmos.

8. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o agente de estabilização é lecitina.

9. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a razão de peso do silicone para óleo de triglicerídeo é de 6:94 a
10 90:10.

10. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a razão de peso do silicone para óleo de triglicerídeo é de 16:84 a 86:14.

11. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo
15 fato de que o peso do agente de estabilização é 0,1 a 10% do peso da mistura de óleo.

12. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o peso do agente de estabilização é 0,5 a 6,0% do peso da mistura de óleo.

20 13. Método de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que o óleo de triglicerídeo compreende uma mistura de óleo de soja e óleo de mamona, com uma razão de peso de óleo de soja para óleo de mamona de 80:20 a 98:2.

25 14. Método de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que a razão é de 90:10 a 95:5 por peso.

15. Método de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que o óleo de triglicerídeo compreende uma mistura de metil éster de óleo de soja e óleo de soja.

30 16. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que as partículas hidrofóbicas compreendem partículas de sílica revestidas com óleo de triglicerídeo.

17. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo

fato de que o sistema de produção de polpa e papel compreende licor negro de Kraft, e em que a emulsão é adicionada ao licor negro de Kraft.

18. Método de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de que o sistema de produção de polpa e papel compreende água efluyente, e em que a composição é adicionada à água efluyente.

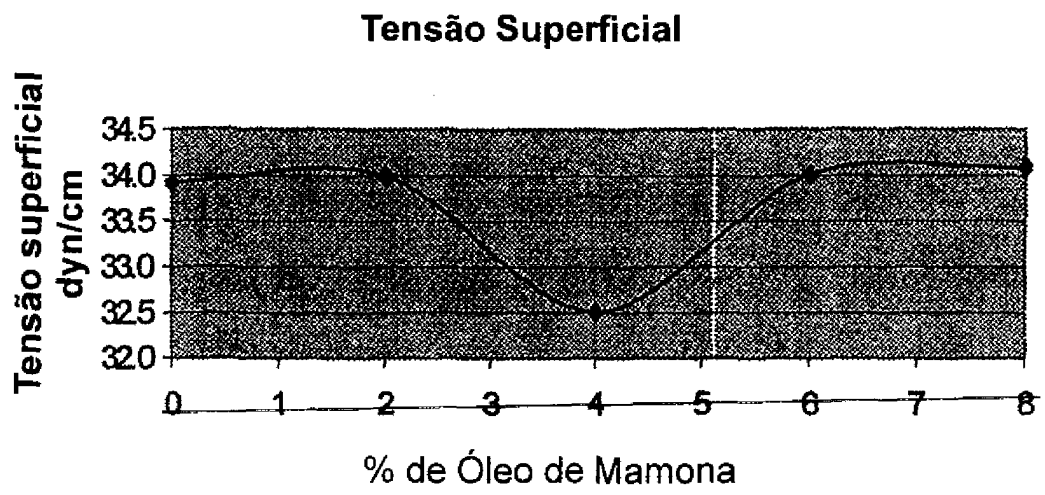


Fig. 1