



**República Federativa do Brasil**

Ministério do Desenvolvimento, Indústria,  
Comércio e Serviços

Instituto Nacional da Propriedade Industrial



**(11) BR 112018006355-0 B1**

**(22) Data do Depósito:** 30/09/2016

**(45) Data de Concessão:** 07/03/2023

---

**(54) Título:** MÉTODO PARA FABRICAÇÃO DE PAPEL

**(51) Int.Cl.:** D21H 17/69.

**(30) Prioridade Unionista:** 30/09/2015 CN PCT/CN2015/091314.

**(73) Titular(es):** ECOLAB USA INC..

**(72) Inventor(es):** QINGLONG RAO.

**(86) Pedido PCT:** PCT CN2016101171 de 30/09/2016

**(87) Publicação PCT:** WO 2017/054774 de 06/04/2017

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 28/03/2018

**(57) Resumo:** MÉTODO PARA FABRICAÇÃO DE PAPEL. A presente invenção se refere a um método que compreende: tratar aditivo com um amido e um flocculante para formar um microfoco de aditivo; combinar o microfoco de aditivo com a matéria-prima de fibra de celulose e formar uma manta de papel a partir da combinação de microfoco de aditivo e matéria-prima de fibra de celulose. Foi revelado que o método resulta em tamanhos de partícula maiores para microfocos de aditivo, estabilidade de cisalhamento aprimorada e resistência de folha aprimorada na manta de papel.

## MÉTODO PARA FABRICAÇÃO DE PAPEL

[001] Este pedido reivindica prioridade para o Pedido de Patente Internacional nº PCT/CN2015/091314, depositado em 30 de setembro de 2015, cuja revelação integral é incorporada a título de referência em sua totalidade.

### ANTECEDENTES

[002] Aumentar o teor de aditivo em papéis de impressão e escrita é de grande interesse para aprimorar a qualidade do produto, bem como reduzir o material bruto e os custos de energia. No entanto, a substituição de fibras de celulose por aditivos como carbonato de cálcio e argila reduz a resistência da folha finalizada. Outro problema quando ao teor de aditivo é aumentado é uma dificuldade aumentada de manter uma distribuição uniforme de aditivos através da estrutura de folha tridimensional. Uma abordagem para reduzir esses efeitos negativos de aumentar o teor de aditivo é pré-flocular os aditivos antes de sua adição ao sistema de aproximação de extremidade úmida da máquina de papel.

[003] O termo “pré-floculação” se refere à modificação de partículas de aditivo em aglomerados através do tratamento com coagulantes e/ou floculantes antes de sua floculação e adição à matéria-prima de suspensão de fibra de celulose. O tratamento de floculação e forças de cisalhamento do processo determinam a distribuição de tamanho e a estabilidade dos flocos antes da adição à matéria-prima de suspensão de fibra de celulose. O ambiente químico e altas taxas de cisalhamento de fluido presentes em fabricação de papel de alta velocidade moderna requerem que flocos de aditivo sejam estáveis e resistentes ao cisalhamento. A distribuição de tamanho de floco fornecida por um tratamento de pré-floculação deve minimizar a redução de resistência da folha com o aumento do teor de aditivo, minimizar a perda de eficiência óptica de partículas de aditivo e minimizar impactos negativos sobre a uniformidade e capacidade de impressão da folha.

Além disso, todo o sistema deve ser economicamente viável.

[004] Portanto, a combinação da estabilidade de alto cisalhamento e distribuição de partícula expressiva é essencial para o sucesso de tecnologia de pré-floculação de aditivo. No entanto, os flocos de aditivo formados por um coagulante de baixo peso molecular sozinho, incluindo amido comumente usado, tendem a ter um tamanho de partícula relativamente pequeno que quebra sob as altas forças de cisalhamento de uma máquina de papel. Os flocos de aditivo formados por um único floculante de alto peso molecular tendem a ter uma ampla distribuição de tamanho de partícula que é difícil de controlar, e a distribuição de tamanho de partícula piora em níveis de sólidos de aditivo mais altos, principalmente devido à mistura fraca de solução de floculante viscosa na pasta fluida. Consequentemente, há uma necessidade contínua de tecnologias de pré-floculação aprimoradas.

## SUMÁRIO

[005] Em uma modalidade, a presente revelação se refere a um método de fabricação de papel em que o aditivo é tratado com uma combinação de um amido e um floculante catiônico para formar um floco de aditivo. O floco de aditivo é, então, combinado com matéria-prima de fibra de celulose para formar uma manta de papel a partir da combinação de floco de aditivo e matéria-prima de fibra de celulose. Em algumas modalidades, o amido e o floculante catiônico são pré-misturados, juntos, antes do tratamento com o aditivo. Em algumas modalidades, o amido e o floculante catiônico são adicionados ao aditivo simultaneamente.

[006] Em outra modalidade, a presente revelação se refere a um método de fabricação de papel em que o aditivo é tratado com outras combinações iônicas de um amido e um floculante para formar um floco de aditivo. Combinações exemplificativas incluem a combinação de um amido não iônico com um floculante aniônico, ou um amido aniônico com um floculante aniônico. O floco de aditivo é, então, combinado com a matéria-

prima de fibra de celulose para formar uma manta de papel a partir da combinação do floco de aditivo e do matéria-prima de fibra de celulose. Em algumas modalidades, o amido e o floculante são pré-misturados, juntos, antes do tratamento com o aditivo. Em algumas modalidades, o amido e o floculante são adicionados ao aditivo simultaneamente.

#### BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

[007] A Figura 1 é um gráfico do tamanho de partícula de vários tratamentos de aditivo à medida que a concentração de amido catiônico é aumentada.

[008] A Figura 2 é um gráfico que mostra a resistência da folha de vários tratamentos de aditivo à medida que o teor de aditivo do papel é aumentado.

[009] A Figura 3 é um gráfico do tamanho de partícula de vários tratamentos de aditivo à medida que o tempo de cisalhamento é aumentado.

[0010] A Figura 4 é um gráfico que mostra a resistência da folha de vários tratamentos de aditivo à medida que o teor de aditivo do papel é aumentado.

#### DESCRIÇÃO DETALHADA

[0011] Em algumas modalidades, a presente revelação se refere a um método para tratar partículas de aditivo em um processo de fabricação de papel ao pré-misturar um amido com um floculante catiônico e, então, combinando-se a mistura de amido e floculante pré-misturados com o aditivo. Foi revelado que a pré-mistura do amido e do floculante catiônico antes de adicionar a mesma ao aditivo resulta em um tamanho de partícula aumentado do aditivo. O aumento do tamanho de partícula do aditivo é considerado como tendo vários benefícios. Primeiramente, isso resulta em estabilidade de cisalhamento aprimorada do aditivo. Em segundo lugar, o mesmo diminui a área de superfície do aditivo, o que faz com que o aditivo interfira menos na ligação de hidrogênio de celulose-celulose, uma vez que o aditivo e a celulose

são combinados. Em terceiro lugar, a ligação de celulose aprimorada resulta em uma resistência de folha mais forte.

[0012] Em algumas modalidades, a presente revelação se refere a um método para tratar partículas de aditivo em um processo de fabricação de papel em que o amido e o floculante catiônico são adicionados, simultaneamente, ao aditivo. Esse processo também resulta em um tamanho de partícula aumentado do aditivo, ligação de celulose-celulose aprimorada e resistência da folha mais forte, especialmente em comparação à adição sequencial do amido e do floculante.

[0013] Em algumas modalidades, a presente revelação se refere a um método para tratar partículas de aditivo em um processo de fabricação de papel ao pré-misturar um amido com um floculante e, então, combinando-se a mistura de amido e floculante pré-misturados com o aditivo. Combinações exemplificativas de amido e floculante incluem amido catiônico com um floculante catiônico; amido catiônico com um floculante não iônico; amido não iônico com um floculante catiônico; amido não iônico com um floculante não iônico; amido não iônico com um floculante aniônico; ou um amido aniônico com um floculante aniônico. Amidos zwitteriônicos ou anfotéricos também podem ser usados com um floculante catiônico, não iônico ou aniônico.

## ADITIVOS

[0014] Os aditivos exemplificativos incluem qualquer partícula ou pigmento inorgânico ou orgânico usado para aumentar a opacidade ou brilho, aumentar a maciez, ou reduzir o custo do papel ou folha de papelão. Os aditivos exemplificativos incluem carbonato de cálcio, argila do tipo caulim, talco, dióxido de titânio, sílica, silicato, hidróxido de alumínio, sulfato de cálcio, tri-hidrato de alumina, sulfato de bário, hidróxido de magnésio e similares. Carbonato de cálcio inclui carbonato de cálcio moído (ou GCC) em uma forma de pasta fluida seca ou dispersa, calcário, carbonato de cálcio

precipitado (ou PCC) de qualquer morfologia e carbonato de cálcio precipitado em uma forma de pasta fluida dispersa. As formas de pasta fluida dispersa de GCC ou PCC são produzidas tipicamente com o uso de dispersantes de polímero de ácido poliacrílico ou dispersantes de polifosfato de sódio. Cada um desses dispersantes transmite uma carga aniônica significativa às partículas de carbonato de cálcio. Pastas fluidas de caulim também podem ser dispersas com o uso de polímeros de ácido poliacrílico ou polifosfato de sódio.

[0015] Em algumas modalidades, o aditivo é selecionado dentre carbonato de cálcio, argila do tipo caulim e combinações dos mesmos. Em algumas modalidades, o aditivo é selecionado dentre carbonato de cálcio precipitado, carbonato de cálcio moído, argila do tipo caulim e combinações dos mesmos. Em algumas modalidades, o aditivo é carbonato de cálcio 100% moído, carbonato de cálcio 100% precipitado, uma mistura de carbonato de cálcio moído e outros aditivos, uma mistura de carbonato de cálcio precipitado e outros aditivos, ou uma mistura de carbonato de cálcio moído e carbonato de cálcio precipitado, opcionalmente com outros aditivos.

### AMIDO

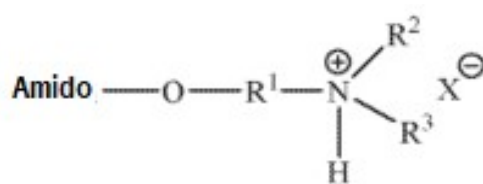
[0016] O amido é, de preferência, um amido bruto, amido não iônico, amido catiônico, amido aniônico, amido zwitteriônico ou anfotérico ou uma mistura dos mesmos. Em algumas modalidades, o amido é, de preferência, um amido bruto, um amido não iônico ou um amido catiônico. Em algumas modalidades, o amido é um amido catiônico.

[0017] Amidos brutos incluem, porém sem limitação, milho, batata, arroz, milho ceroso, trigo, sagu e amidos de tapioca que não foram quimicamente modificados.

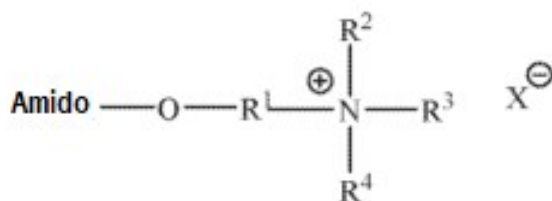
[0018] Amidos não iônicos incluem, porém sem limitação, milho, batata, arroz, milho ceroso, trigo, sagu e amidos de tapioca que foram modificados de forma que os mesmos transportem uma carga neutra.

Modificações não iônicas exemplificativas incluem amido modificado por ácido, amido oxidado (por exemplo, peróxido de hidrogênio, ácido peracético, permanganato, persulfato), amido modificado por halogênio (por exemplo, cloro, hipoclorito, bromo, hipobromito), amidos de dialdeído, dextrinas, amido acetilado, amidos hidroxietilados (por exemplo, amido reagido com óxido de etileno), amidos hidroxipropilados (por exemplo, amido reagido com óxido de propileno), amidos fosforilados (por exemplo, amidos reagidos com orto-, piro-, meta- ou tripolifosfatos), diésteres de fosfato de amido, fosfatos de amido, sulfatos de amido, nitratos de amido e xantato de amido, alil amido, benzil amido, carbamoiletil amido, carboximetil amido, cianometil amido e metil e etil amidos.

[0019] Amidos catiônicos incluem, porém sem limitação, milho, batata, arroz, milho ceroso, trigo, sagu e amidos de tapioca que foram modificados de forma que os mesmos transportem uma carga positiva. Reagentes primários para preparar amidos catiônicos, incluindo os com grupos amino, imino, amônio, sulfônio ou fosfônio. Consequentemente, uma classe exemplificativa de amidos catiônicos inclui éteres de aminoalquil amido terciários que têm a estrutura geral:

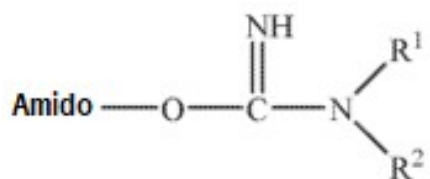


em que  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  e  $\text{R}^3$  são, cada um, grupos alquila substituídos ou não substituídos e  $\text{X}^-$  é um contraíon. Outra classe de amidos catiônicos inclui éteres de amido de amônio quaternário que têm a estrutura geral:

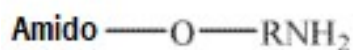


em que  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  e  $\text{R}^4$  são, cada um, grupos alquila

substituídos ou não substituídos e  $X^-$  é um contraíon. Outra classe de amidos catiônicos inclui amidos de iminoalquila que têm a estrutura geral:



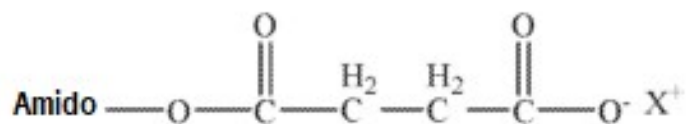
em que  $\text{R}^1$  e  $\text{R}^2$  são, cada um, grupos alquila substituídos ou não substituídos. Esses amidos de iminoalquila mostram a atividade catiônica após a acidificação com ácidos. Outra classe de amidos catiônicos inclui amidos de aminoalquila que têm a estrutura geral:



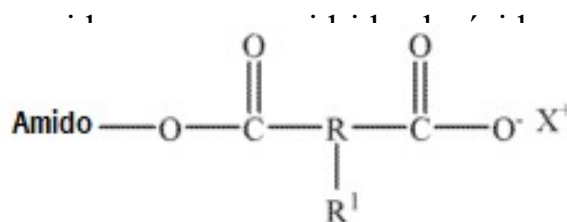
em que R é um grupo alquila substituído ou não substituído. Esses amidos de aminoalquila mostram a atividade catiônica após a acidificação com ácidos.

[0020] Em algumas modalidades, o amido catiônico é selecionado para ter uma densidade de carga de cerca de 1 a cerca de 10% em mol de cerca de 2 a cerca de 8% em mol ou de cerca de 3 a cerca de 5% em mol.

[0021] Amidos aniônicos incluem, porém sem limitação, milho, batata, arroz, milho ceroso, trigo, sagu e amidos de tapioca que foram modificados de forma que os mesmos transportem uma carga negativa. Amidos aniônicos exemplificativos incluem succinatos de amido em que o amido foi reagido com anidrido succínico para formar a seguinte estrutura:

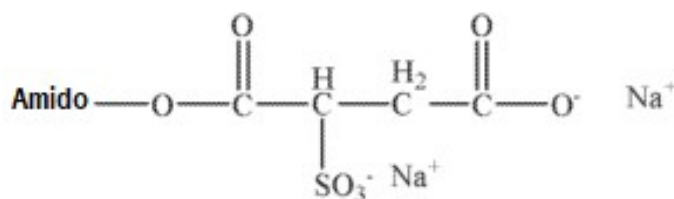


em que  $\text{X}^+$  é um contraíon, tal como sódio. Outro exemplo é um amido que foi substituído, tal como um ácido carboxílico cíclico, para exemplificativa inclui o seguinte:





em que  $X^+$  é um contraíon, tal como sódio, R é um radical de dimetileno ou trimetileno e  $R^1$  é um grupo alquila. Outro exemplo de um amido aniônico é sulfosuccinato de amido em que o amido foi modificado com um éster de maleato e, então, reagido com bissulfato de sódio para formar um derivado de sulfossuccinato com a seguinte estrutura:



Amidos zwitteriônicos incluem, porém sem limitação, milho, batata, arroz, milho ceroso, trigo, sagu e amidos de tapioca que foram modificados de forma que os mesmos transportem uma carga tanto positiva quanto negativa. Um exemplo de um amido zwitteriônico é um amido que foi modificado com ácido *N*-(2-haloetil)iminobis-(metileno)difosfônico ou ácido *N*-(alquil)-*N*-(2-haloetil)aminometilfosfônico. Essa modificação produz grupos de ácido metileno-fosfônico e um nitrogênio catiônico.

[0022] Amidos anfotéricos incluem, porém sem limitação, milho, batata, arroz, milho ceroso, trigo, sagu e amidos de tapioca que foram modificados de forma que os mesmos transportem uma carga tanto positiva quanto negativa. Amidos anfotéricos exemplificativos incluem éteres de amido de amônio terciário ou quaternário que não tenham sido tratados com uma espécie de cloreto de amônio e adicionalmente substituídos por fosfato, fosfonato, sulfato, sulfonato ou grupos carboxila.

[0023] Em algumas modalidades, a dose de amido é pelo menos de cerca de 0,5, 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95 ou 100 kg/t do aditivo tratado. Em algumas modalidades, a dose de amido é de cerca de 0,5 a cerca de 500 kg/t de aditivo tratado, de cerca de 10 a cerca de 200 kg/t de aditivo tratado, ou de cerca de 50 a cerca de 100 kg/t de aditivo tratado, em que kg/t se refere aos quilogramas do amido ativo por 1 t de aditivo seco.

## FLOCULANTE

[0024] O floculante é, de preferência, um floculante catiônico ou uma mistura de um floculante catiônico com um floculante aniônico, não iônico, zwitteriônico ou anfotérico. Sem desejar estar ligado à teoria, acredita-se que os aditivos, geralmente, têm uma carga aniônica associada aos mesmos e que a adição de um floculante catiônico fornece um equilíbrio de carga desejável entre o floculante e o aditivo. Acredita-se adicionalmente que a pré-mistura do amido e do floculante auxilia nesse equilíbrio de carga e aprimora a capacidade do floculante se misturar com o aditivo. Entende-se que a seleção de um floculante catiônico é uma modalidade preferencial. Outras combinações de amido e floculante podem ser usadas, incluindo floculantes aniônicos, não iônicos, anfotéricos e zwitteriônicos (ou uma combinação dos mesmos) com um amido catiônico, aniônico, não iônico, zwitteriônico ou anfotérico (ou uma combinação dos mesmos). Combinações exemplificativas de amido e floculante incluem amido catiônico com um floculante catiônico; amido catiônico com um floculante não iônico; amido não iônico com um floculante catiônico; amido não iônico com um floculante não iônico; amido não iônico com um floculante aniônico; ou um amido aniônico com um floculante aniônico ou amido aniônico com um floculante não iônico. Amidos zwitteriônicos ou anfotéricos também podem ser usados com um floculante catiônico, não iônico, aniônico, zwitteriônico ou anfotérico. Da mesma forma, floculantes zwitteriônicos ou anfotéricos podem ser usados com um amido catiônico, não iônico, aniônico, zwitteriônico ou anfotérico.

[0025] Em algumas modalidades, o floculante tem um peso molecular superior a 200.000 Da, 500.000 Da, 1.000.000 Da, 3.000.000 Da, 5.000.000 Da ou 20.000.000 Da. Em algumas modalidades, o peso molecular é de cerca de 200.000 a cerca de 20.000.000 Da, de cerca de 500.000 a cerca de 5.000.000 Da, de cerca de 1.000.000 a cerca de 5.000.000 Da, de cerca de 1.000.000 a cerca de 3.000.000 Da ou de cerca de 3.000.000 a cerca de

5.000.000 Da.

[0026] Um flocculante polimérico é tipicamente preparado por meio da polimerização por adição de vinila de um ou mais monômeros catiônicos, aniônicos ou não iônicos, por meio de copolimerização de um ou mais monômeros catiônicos com um ou mais monômeros não iônicos, por meio de copolimerização de um ou mais monômeros aniônicos com um ou mais monômeros não iônicos, por meio de copolimerização de um ou mais monômeros catiônicos com um ou mais monômeros aniônicos e, opcionalmente, um ou mais monômeros não iônicos para produzir um polímero anfotérico ou por meio de polimerização de um ou mais monômeros zwitteriônicos e, opcionalmente, um ou mais monômeros não iônicos para formar um polímero zwitteriônico. Um ou mais monômeros zwitteriônicos e, opcionalmente, um ou mais monômeros não iônicos também podem ser copolimerizados com um ou mais monômeros aniônicos ou catiônicos para transmitir a carga catiônica ou aniônica ao polímero zwitteriônico.

[0027] Em uma modalidade da presente invenção, o teor da carga catiônica no flocculante pode ser obtido dividindo-se o número de mols do monômero catiônico no flocculante pelo número de mols total do monômero e, então, multiplicando-se por 100%. Em algumas modalidades, os flocculantes têm uma densidade de carga de menos do que cerca de 80% em mol, menos do que cerca de 60% em mol, ou menos do que cerca de 40% em mol, ou menos do que cerca de 20% em mol, ou menos do que cerca de 10% em mol ou menos do que cerca de 5% em mol. Em algumas modalidades, os flocculantes têm uma densidade de carga de cerca de 1 a cerca de 50% em mol, de cerca de 5 a cerca de 40% em mol ou de cerca de 10 a cerca de 30% em mol.

[0028] Embora os flocculantes de polímero catiônico possam ser formados com o uso de monômeros catiônicos, também é possível reagir determinados polímeros de adição de vinila não iônicos para produzir

polímeros cationicamente carregados. Os polímeros desse tipo incluem os preparados através da reação de poliacrilamida com dimetilamina e formaldeído para produzir um derivado de Mannich.

[0029] De modo similar, embora os flocculantes de polímero aniônico possam ser formados com o uso de monômeros aniônicos, também é possível modificar determinados polímeros de adição de vinila não iônicos para formar polímeros anionicamente carregados. Os polímeros desse tipo incluem, por exemplo, os preparados pela hidrólise de poliacrilamida.

[0030] O flocculante pode ser preparado sob a forma sólida, como uma solução aquosa, como uma emulsão de água em óleo ou como uma dispersão em água. Polímeros catiônicos exemplificativos incluem copolímeros e terpolímeros de (met)acrilamida com metacrilato de dimetilaminoetila (DMAEM), acrilato de dimetilaminoetila (DMAEA), acrilato de dietilaminoetila (DEAEA), metacrilato de dietilaminoetila (DEAEM) ou suas formas de amônio quaternário produzidas por sulfato de dimetila, cloreto de metila ou cloreto de benzila. Polímeros aniônicos exemplificativos incluem copolímeros de acrilamida com acrilato de sódio e/ou ácido de 2-acrilamido 2-metilpropano sulfônico (AMPS) ou um homopolímero de acrilamida que foi hidrolisado para converter uma porção dos grupos de acrilamida em ácido acrílico.

[0031] Flocculantes adicionais incluem polímeros de adição de vinila cationicamente carregados, tais como homopolímeros, copolímeros e terpolímeros de (met)acrilamida, haleto de amônio dialil-N,N-dissubstituído, metacrilato de dimetilaminoetila e seus sais de amônio quaternário, acrilato de dimetilaminoetila e seus sais de amônio quaternário, cloreto de metacrilamidopropiltrimetilamônio, cloreto de dialilmetil(beta-propionamido)amônio, metilsulfato de (beta-metacrililoiloxietil)trimetil amônio, polivinilactama quaternizada, vinilamina, acrilamida ou metacrilamida que foi reagida para produzir derivados de Mannich ou

Mannich quaternário. Sais de amônio quaternário podem ser produzidos com o uso de cloreto de metila, sulfato de dimetila ou cloreto de benzila. Os terpolímeros podem incluir monômeros aniônicos, tal como ácido acrílico ou ácido 2-acrilamido 2-metilpropano sulfônico, desde que a carga global do polímero seja catiônica.

[0032] Outros flocculantes adequados incluem, alúmen, aluminato de sódio, cloretos de polialumínio, cloridróxido de alumínio, cloreto de hidróxido de alumínio, hidroxicloreto de polialumínio, cloretos de polialumínio sulfatados, sulfato de sílica de polialumínio, sulfato férrico, cloreto férrico, epiclorigrina-dimetilamina (EPI-DMA), polímeros reticulados de amônia de EPI-DMA, polímeros de dicloreto de etileno e amônia, polímeros de dicloreto de etileno, polímeros de dimetilamina, polímeros de condensação de dietilenotriamina multifuncional, polímeros de condensação de tetraetilenopentamina multifuncional, polímeros de condensação de polímeros de condensação de hexametilenodiamina multifuncionais de etilenodicloreto multifuncional, polímeros de melamina, polímeros de resina de formaldeído, polímeros de adição de vinila cationicamente carregados e qualquer combinação dos mesmos.

[0033] Em algumas modalidades, o flocculante catiônico é um copolímero de um (met)acrilato de N,N-dialquilaminoetila quaternizado (DMAEA.MCQ) e acrilamida, tal como DEV210 (Nalco Company, Naperville, IL) ou um copolímero de cloreto de dialildimetilamônio (DADMAC) e acrilamida, tal como N-7527 (Nalco Company, Naperville, IL).

[0034] Em uma modalidade, os flocculantes têm um RSV de pelo menos 0,5 dl/g, pelo menos 1 dl/g, pelo menos 3 dl/g, pelo menos 10 dl/g ou pelo menos 15 dl/g em que “RSV” representa a viscosidade específica reduzida. Dentro de uma série de homólogos de polímero que são substancialmente lineares e bem solvatados, as medições de “viscosidade

específica reduzida” ou RSV para diluir soluções de polímero são uma indicação de polímero e peso molecular médio de acordo com *Determination of Molecular Weights*, by Paul J. Flory, páginas 266-316, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, N.Y., Capítulo VII (1953). A RSV é medida em uma dada temperatura e concentração de polímero e calculada da seguinte forma:

$$RSV = [(\eta/\eta_o)-1]/c$$

em que  $\eta$  = viscosidade de solução de polímero,  $\eta_o$  viscosidade de solvente na mesma temperatura e  $c$  = concentração de polímero na solução.

[0035] As unidades de concentração “c” são (gramas/100 ml ou g/decilitro). Portanto, as unidades de RSV são dl/g. A menos que seja especificado de outra forma, uma solução de nitrato de sódio a 1,0 mol é usada para medir a RSV. A concentração de polímero nesse solvente é de ,045 g/dl. A RSV é medida a 30° C. As viscosidades  $\eta$  e  $\eta_o$  são medidas com o uso de um viscosímetro de diluição semimicro Cannon Ubbelohde, tamanho 75. O viscosímetro é montado em uma posição perfeitamente vertical em um banho de temperatura constante ajustado para 30 +/- 0,02 °C. O erro típico inerente ao cálculo de RSV para os polímeros descritos no presente documento é de cerca de 0,2 dl/g. Quando dois homólogos de polímero dentro de uma série têm RSVs similares, isso é uma indicação de que os mesmos têm pesos moleculares similares.

[0036] Em algumas modalidades, a dose de floculante é de pelo menos cerca de 0,1, 0,2, 0,5, 1, 1,5, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95 ou 100 kg/t de aditivo tratado. Em algumas modalidades, a dose de floculante é de cerca de 0,1 a 100 kg/t de aditivo tratado, de cerca de 0,2 a cerca de 50 kg/t de aditivo tratado, de cerca de 0,2 a cerca de 20 kg/t de aditivo tratado, de cerca de 0,5 a cerca de 10 kg/t de aditivo tratado, ou de cerca de 1 a cerca de 5 kg/t de aditivo tratado, em que kg/t se refere aos quilogramas de polímero ativo por 1 t de aditivo seco.

Em algumas modalidades, a dose de flocculante é de cerca de 2 kg/t de aditivo tratado.

[0037] Em algumas modalidades, o aditivo pode ser carbonato de cálcio 100% precipitado ou PCC. Em tais modalidades, pode ser desejável tratar primeiramente o aditivo com um flocculante aniônico e, posteriormente, tratar o mesmo com o flocculante catiônico e amido de acordo com a presente revelação.

[0038] Flocculantes aniônicos exemplificativos incluem os produzidos hidrolisando-se o polímero de acrilamida ou polimerizando-se monômeros aniônicos, tais como ácido (met)acrílico e seus sais, sulfonato de 2-acrilamido-2-metilpropano, sulfoetil-(met)acrilato, ácido vinilsulfônico, ácido sulfônico de estireno, ácidos maleicos ou outros dibásicos ou seus sais ou misturas dos mesmos. Esses monômeros aniônicos também podem ser copolimerizados com monômeros não iônicos, tais como (met)acrilamida, N-alquilacrilamidas, N,N-dialquilacrilamidas, (met)acrilato de metila, acrilonitrila, N-vinil metilacetamida, N-vinil metil formamida, acetato de vinila, N-vinil pirrolidona, e misturas dos mesmos.

[0039] Flocculantes não iônicos exemplificativos incluem os produzidos polimerizando-se monômeros não iônicos, tais como (met)acrilamida, N-alquilacrilamidas, N,N-dialquilacrilamidas, (met)acrilato de metila, acrilonitrila, N-vinil metilacetamida, N-vinil metil formamida, acetato de vinila, N-vinil pirrolidona e misturas dos mesmos.

[0040] Flocculantes anfotéricos incluem os produzidos polimerizando-se combinações de pelo menos um monômero aniônico, pelo menos um monômero catiônico e, opcionalmente, um monômero não iônico. Monômeros aniônicos, catiônicos e não iônicos exemplificativos foram descritos acima.

#### TRATAMENTO DO ADITIVO

[0041] Em algumas modalidades, o amido e o flocculante são pré-

misturados, juntos, antes do contato com o aditivo. Nessa modalidade, o amido é totalmente dissolvido na solução antes da mistura com o flocculante. A dissolução completa do amido na solução pode ser realizada utilizando-se cozimento por lote ou cozimento contínuo. No cozimento por lote, uma pasta fluida de amido é aquecida a uma temperatura desejada (por exemplo, 95 °C), de preferência, com vapor vivo, sob agitação contínua. O amido deve ser mantido nessa temperatura por pelo menos 5, 10, 20 ou 30 minutos para garantir a solubilização completa dos grânulos de amido. No cozimento contínuo, o amido seco é primeiramente medido no tanque de pasta fluida em que é misturado com água fria. A pasta fluida é, então, bombeada através de um jato Venturi, similar em princípio a uma bomba a vácuo alimentada por água, em que é misturada com vapor vivo antes de passar para a bobina de cozimento em que o amido é mantido a uma temperatura (por exemplo, de 120 a 130 °C) por um período de tempo suficiente para garantir o cozimento completo dos grânulos. Após deixar a bobina, a solução de amido é diluída com água fria para reduzir a concentração final em torno de 2%. Após o amido ter sido opcionalmente cozido, o flocculante pode ser adicionado ao amido e misturado com o uso de um dispositivo de mistura apropriado, tal como um misturador estático. A mistura final inclui, de preferência, de cerca de 1 a cerca de 99% em peso de amido e cerca de 99 a cerca de 1% em peso de flocculante, ou de cerca de 10 a cerca de 90% em peso de amido e de cerca de 90 a cerca de 10% em peso de flocculante, ou de cerca de 20 a cerca de 80% em peso de amido e de cerca de 80 a cerca de 20% em peso de flocculante, ou de cerca de 40 a cerca de 60% em peso de amido e de cerca de 60 a cerca de 40% em peso de flocculante ou de cerca de 50% em peso de amido e de cerca de 50% em peso de flocculante. O amido e o flocculante podem ser incluídos em uma razão em peso de amido:flocculante de cerca de 1:99 a cerca de 99:1, de cerca de 1:9 a cerca de 9:1, de cerca de 1:8 a cerca de 8:1, de cerca de 1:5 a cerca de 5:1, de cerca de 1:4 a cerca de 4:1 ou de cerca de 1:2 a cerca de 2:1



ou de cerca de 1:1.

[0042] O amido e o floculante pré-misturados são, então, adicionados ao aditivo antes do aditivo ser adicionado à suspensão de fibra de celulose de fabricação de papel (por exemplo, na ausência da matéria-prima de fibra de celulose). A pré-mistura de amido/floculante pode ser dosada no aditivo a uma concentração de cerca 0,1 a cerca de 100 kg/t de aditivo, de cerca de 1 a cerca de 10 kg/t de aditivo ou de cerca de 2 a cerca de 5 kg/t de aditivo. Isso pode ser feito em um modo contínuo ou descontínuo. A concentração de aditivo nessas pastas fluidas é tipicamente de menos do que cerca de 80% em massa e pode ser entre cerca de 5 e cerca de 65% em massa ou entre cerca de 10 e cerca de 50% em massa ou entre cerca de 15 e cerca de 40% em massa.

[0043] Um processo por lote pode incluir um tanque de mistura grande com um misturador de propulsor de sobrecarga. A pasta fluida de aditivo é carregada no tanque de mistura, e a quantidade desejada da pré-mistura de amido/floculante é alimentada à pasta fluida sob mistura contínua. A pasta fluida e a pré-mistura de amido/floculante são misturadas por um período de tempo suficiente para distribuir a mistura de amido/floculante uniformemente ao longo do sistema, tipicamente por cerca de 1 segundo a 5 minutos, 5 segundos a 3 minutos ou 10 segundos a 1 minuto, dependendo da energia de mistura utilizada. Quando a distribuição de tamanho apropriada do floco de aditivo é obtida, a velocidade de mistura é reduzida a um nível em que os flocos são estáveis. Esse lote de aditivo floculado é, então, transferido para um tanque de mistura grande com mistura suficiente para manter os flocos de aditivo uniformemente suspensos na dispersão. O aditivo floculado é bombeado a partir desse tanque de mistura na suspensão de fibra de celulose de fabricação de papel.

[0044] Em um processo contínuo, a quantidade desejada do amido/floculante pré-misturados é bombeada na tubulação que contém o aditivo e misturados com um misturador estático em linha, se necessário. Um

comprimento de tubulação ou um recipiente de mistura suficiente para permitir a mistura adequada de aditivo e o amido/floculante pré-misturado pode ser incluído. A mistura de alta velocidade é, então, requerida para obter a distribuição de tamanho desejada dos flocos de aditivo. Ajustando-se a taxa de cisalhamento do dispositivo de mistura ou o tempo de mistura pode-se controlar a distribuição de tamanho de floco. Um processo contínuo se prestará ao uso de uma taxa de cisalhamento ajustável em um dispositivo de volume fixo. Tal dispositivo é descrito na Patente nº U.S. 4.799.964. Esse dispositivo é uma bomba centrífuga de velocidade ajustável que, quando operado em uma contrapressão que excede sua pressão de desligamento, funciona como um dispositivo de cisalhamento mecânico sem nenhuma capacidade de bombeamento. Outros dispositivos de cisalhamento adequados incluem um bocal com uma queda de pressão ajustável, um dispositivo de emulsificação do tipo turbina, ou uma velocidade ajustável, misturador de alta intensidade em um vaso de volume fixo. Após o cisalhamento, a pasta fluida de aditivo floculada é alimentada diretamente na suspensão de fibra de celulose de fabricação de papel.

[0045] Quando o amido e o floculante são dosados no aditivo simultaneamente, os mesmos também podem ser dosados como parte de um processo por lote ou um processo contínuo em uma concentração similar, taxa de dosagem e forma, conforme discutido acima. No entanto, em vez de serem pré-misturados, juntos, o amido e o floculante são dosados no aditivo na taxa desejada e na razão ou concentração desejada ao mesmo tempo em vez de como parte de uma composição pré-misturada.

[0046] Nos processos contínuos ou por lote descritos acima, o uso de um filtro ou tela para remover flocos de aditivo grandes pode ser utilizado. Isso elimina a capacidade de execução da máquina e os problemas de qualidade de papel resultantes da inclusão de flocos de aditivo maiores no papel ou na placa.

[0047] Em algumas modalidades, o aditivo tratado tem um tamanho de partícula médio de pelo menos 5 µm, pelo menos 10 µm ou pelo menos 20 µm. Em algumas modalidades, o tamanho de partícula médio do aditivo tratado é de cerca de 5 a cerca de 150 µm, de cerca de 10 a cerca de 75 µm ou de cerca de 20 a cerca de 50 µm.

#### PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE PAPEL

[0048] Após ser tratado, o aditivo tratado é, então, alimentado na pasta fluida de fibra e misturado com a mesma. Suplementos de papel adicionais podem estar presentes na pasta fluida de fibra ou adicionados após o aditivo tratado ser combinado com a pasta fluida de fibra. A mistura de aditivo e fibra (com outros suplementos opcionais) é, então, bombeada para uma tela móvel para drenar a água para fora para criar uma rede de papel molhada. A rede de papel molhada é alimentada em uma prensa para espremer mais água para fora mecanicamente. A rede de papel, após a prensa, é alimentada em um secador para remover o resto de água através do aquecimento. As propriedades de resistência da folha são medidas com o uso de papel seco resultante.

#### EXEMPLOS

##### EXEMPLO 1

[0049] O Exemplo 1 tratou aditivo de carbonato de cálcio 100% moído com o amido sozinho, o floculante sozinho, ou uma combinação de amido e floculante com uma razão de amido/floculante entre 1:1 a 8:1. O amido usado foi C26, comercialmente disponível junto à General Starch Limited, Shanghai, China. O floculante foi um floculante catiônico, N-7527, um copolímero de DADMAC/Acrilamida comercialmente disponível junto à Nalco, uma empresa de Ecolab, Naperville, IL, EUA. O carbonato de cálcio moído (GCC) está comercialmente disponível junto à Gold East, Asian Pulp and Paper, Zhenjiang, Jiangsu Province, China.

[0050] A solução de amido foi preparada adicionando-se 6 g de pó de

amido em 294 g de água fria da torneira sob agitação a 250 rpm. A solução foi aquecida até 95° C em 5 minutos. A velocidade de agitação foi aumentada para 500 rpm e o amido foi cozido por mais 15 minutos. A solução de amido a 2% resultante foi resfriada antes do uso.

[0051] Uma solução de N-7527 a 1% foi preparada adicionando-se 1 g de N-7527 em 99 g de água de torneira e, então, agitada vigorosamente.

[0052] Uma mistura de N-7527 e amido foi preparada adicionando-se uma quantidade apropriada de N-7527 em solução de amido a 2% para obter a razão de N-7527:amido desejada. Essa mistura foi agitada vigorosamente.

[0053] Para tratar o aditivo, uma pasta fluida de aditivo foi diluída com o uso de água de torneira a uma concentração de 10%. Uma solução de aditivo diluída de 300 ml foi agitada sob 800 rpm. Uma quantidade apropriada de amido, N-7527 ou a combinação pré-misturada de amido e N-7527 foi adicionada na pasta fluida com o uso de uma seringa. Após a adição de produtos químicos, a taxa de agitação foi elevada a 1.500 rpm para o cisalhamento da pasta fluida por 2 minutos. A distribuição de tamanho de partícula de pasta fluida de aditivo resultante foi, então, medida com o uso de um Malvern Mastersizer, comercialmente disponível junto à Malvern Instruments Ltd, Worcestershire, Reino Unido. O tamanho de partícula médio ou D(v,0,5) foi registrado para cada solução.

[0054] Os resultados são mostrados na Figura 1 e mostram que quando o amido e o flocculante são pré-misturados, juntos, e, então, combinados com o aditivo, o tamanho de partícula do aditivo é maior do que quando o amido ou o flocculante sozinhos são misturados com o aditivo.

## EXEMPLO 2

[0055] Nesse exemplo, carbonato de cálcio 100% moído (GCC, de Gold East, Asian Pulp and Paper, Zhenjiang, Jiangsu Province, China) foi tratado com amido, flocculante ou uma combinação de amido + flocculante em uma razão de 1:1 ou 4:1. O procedimento de tratamento foi o mesmo que do

exemplo 1. O aditivo não tratado (100% de GCC) foi usado como um controle. O amido foi C26 de General Starch Limited e o flocculante catiônico foi N-7527 de Nalco.

#### PREPARAÇÃO DE AMOSTRA DE PAPEL:

A matéria-prima fina com uma consistência de 0,5% foi misturada em um béquer a 800 rpm. A matéria-prima foi obtido junta à Gold East, Asian Pulp and Paper, Zhenjiang, JiangSu Province, China. No início da mistura, a quantidade apropriada de aditivo não tratado ou aditivo tratado foi adicionada à suspensão de fibra de celulose, seguido pelos suplementos de fabricação de papel a seguir: 10 kg/t de amido Stalok 400 em 15 segundos, 0,6 kg/t de N-62101 em 30 segundos, 2,5 kg/t de Bentonita em 45 segundos e 0,5 kg/t de N7546 em 60 segundos. N-62101 é um copolímero catiônico de MCQ.DMAEA/acrilamida e N-7546 é um copolímero aniônico de acrilamida/acrilato de sódio. Tanto N-62101 quanto N-7546 estão comercialmente disponíveis junto à Nalco, uma empresa de Ecolab (Naperville, IL, EUA). A mistura foi interrompida em 75 segundos e a suspensão de fibra de celulose foi transferida para a caixa de formação de papel de um molde de amostra de folha FORMAX™. O molde de amostra de folha foi carregado à linha designada com água para cada folha. Uma amostra de folha quadrada de 20 cm (8”) foi formada por meio de drenagem através de fio de formação de 80 *mesh*. A amostra de folha foi moldada do molde de folha, colocando-se dois papéis mata-borrão e uma placa de metal na folha molhada e pressionando por rolo com seis passagens de um rolo de metal de 11,3 kg (25 lb). O fio de formação e o papel mata-borrão superior foram removidos e a amostra de folha e o papel mata-borrão foram colocados no topo de dois novos papéis mata-borrão. Uma placa de metal foi, então, colocada no topo da amostra de folha. As cinco amostras de folha formadas foram empilhadas no topo de uma outra amostra, dessa forma, (novo papel mata-borrão, amostra de folha formada e papel mata-borrão, placa) e

colocadas na prensa de amostra de papel L&W por cinco minutos em uma configuração de pressão de 0,565 MPa. A identificação da amostra de folha foi colocada sobre o lado do fio inferior direito e esse lado foi posto em contato com a superfície do secador. As folhas foram secas a 105° C por 60 segundos em uma passagem única com o uso de um secador de tambor giratório.

#### TESTES FÍSICOS DE AMOSTRA DE FOLHA:

As folhas foram armazenadas durante a noite a 50% de umidade e 23° C antes dos testes. As folhas foram avaliadas quanto ao peso de base, teor de cinzas, calibre e ligação Scott. A ligação Scott foi medida de acordo com o método de teste TAPPI T 541 om-89, o peso de base foi medido de acordo com o método de teste TAPPI T 410 om-98 e o teor de cinzas foi medido de acordo com o método de teste TAPPI T 211 om-93.

[0056] Os resultados são mostrados na Figura 2 e demonstram que as folhas com aditivo tratado pela mistura tinham resistência interna ou ligação Scott mais alta significativa. Isso foi observado para ambas as razões de 1:1 e 4:1 de amido:floculante.

#### EXEMPLO 3

[0057] O Exemplo 3 testou a estabilidade de cisalhamento de um floco de aditivo. Esse exemplo foi o mesmo que o Exemplo 1, com exceção de que o aditivo foi uma mistura de 1:1 de carbonato de cálcio moído (GCC) e carbonato de cálcio precipitado (PCC). O aditivo de GCC/PCC foi tratado com floculante catiônico ou amido catiônico, ou a mistura de floculante catiônico e amido catiônico. O amido foi C26, comercialmente disponível junto à General Starch Limited. O floculante catiônico foi DEV210, um copolímero de DMAEA.MCQ/Acrilamida comercialmente disponível junto à Nalco, uma empresa de Ecolab, Naperville, IL, EUA. GCC e PCC não tratados foram usados como o controle.

[0058] No Exemplo 3, a pasta fluida de aditivo floculada foi

submetida ao cisalhamento sob 1.500 rpm por várias vezes para investigar a estabilidade de cisalhamento de flocos de aditivo.

[0059] Os resultados são mostrados na Figura 3 e mostram que, quando o amido e o flocculante são pré-misturados juntos e, então, combinados com o aditivo, o tamanho de partícula do aditivo é maior do que quando o amido ou o flocculante sozinhos são misturados com o aditivo. Além disso, a mistura de amido catiônico e flocculante catiônico criou flocos de aditivo que são mais resistentes ao cisalhamento.

#### EXEMPLO 4

[0060] O Exemplo 4 foi o mesmo que o exemplo 2, com exceção de que o aditivo foi uma mistura de 1:1 de carbonato de cálcio moído (GCC) e carbonato de cálcio precipitado (PCC). O aditivo foi tratado como no Exemplo 3, isto é, o aditivo foi tratado com 2 kg/t de DEV210 sozinho ou tratado pela mistura de 2 kg/t de DEV210 e 2 kg/t de amido catiônico. GCC e PCC não tratados foram usados como o controle.

[0061] Os resultados são mostrados na Figura 4, que mostra que as folhas com aditivo tratado pela mistura de flocculante catiônico e amido catiônico tinham Ligação Scott significativamente mais alta.

#### EXEMPLO 5

[0062] Nesse exemplo, carbonato de cálcio 100% moído (de Jinhai, Asia Pulp and Paper, Haikou, Hainan Province, China) foi tratado com combinação de amido+floculante em uma razão de 0,25:1, 0,5:1, 1:1 e 4:1. A dosagem de flocculante foi o aditivo de 2 kg/t. O amido foi C26, um amido catiônico comercialmente disponível junto à General Starch Limited. O flocculante foi DEV210, comercialmente disponível junto à Nalco, uma empresa de Ecolab, Naperville, IL, EUA. O processo de aditivo tratado foi o mesmo que no exemplo 1, exceto que a velocidade de cisalhamento foi de 1.500 rpm por 8 minutos. Os resultados são mostrados na tabela 1 e demonstram que aumentar a concentração do amido em relação ao flocculante

resultou em um tamanho de partícula maior do aditivo tratado.

#### EXEMPLO 6

[0063] O Exemplo 6 foi o mesmo que o Exemplo 5, com exceção de que o amido e o flocculante foram adicionados simultaneamente (não pré-misturados) e a razão foi de 1:1. A dose de flocculante foi de 2 kg/t de aditivo. Os resultados são mostrados na tabela 1 e demonstram que a adição simultânea do amido e do flocculante resultou em tamanho de partícula de aditivo (maior) aprimorado do que as concentrações de flocculante e amido adicionados sequencialmente.

#### EXEMPLO 7

[0064] O Exemplo 7 foi o mesmo que o Exemplo 5, com exceção de que o amido foi adicionado primeiramente e, então, o flocculante foi adicionado em uma razão de 1:1. A dose de flocculante foi de 2 kg/t de aditivo. Os resultados são mostrados na tabela 1 e demonstram que a adição sequencial do flocculante e do amido produziu um aditivo tratado com tamanhos de partícula menores quando comparada ao amido e ao flocculante pré-misturados ou à adição simultânea do amido e do flocculante.

#### EXEMPLO 8

[0065] O Exemplo 8 foi o mesmo que o Exemplo 5, com exceção de que o flocculante foi adicionado primeiramente e, então, o amido foi adicionado em uma razão de 1:1. A dose de flocculante foi de 2 kg/t de aditivo. Os resultados são mostrados na tabela 1 e demonstram que a adição sequencial do flocculante e do amido produziu um aditivo tratado com tamanhos de partícula menores quando comparada ao amido e ao flocculante pré-misturados ou à adição simultânea do amido e do flocculante.

#### EXEMPLO 9

[0066] O Exemplo 9 foi o mesmo que o Exemplo 5, com exceção de que o amido foi amido de batata natural (comercialmente disponível junto à Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd, China, o número de produção é



69023736) e a razão de amido+floculante foi de 1:1. A dose de floculante foi de 2 kg/t de aditivo. Os resultados são mostrados na tabela 1. Os dados demonstram que a pré-mistura de amido catiônico e amido bruto também podem aumentar o desempenho em comparação ao amido catiônico sozinho.

[0067] TABELA 1

Exemplo	Método tratado	Intervalo	d (v,0,1)	d (v,0,5)	d (v,0,9)
			m		
	GCC não tratado	1,85	1,2	2,8	6,4
	2 kg/t de DEV210	1,93	21,7	54,4	126,9
5	2/0,5 kg/t de DEV210/c amido	1,89	23,1	58,0	132,7
5	2/1 kg/t de DEV210/c amido	1,77	25,6	64,1	138,8
5	2/2 kg/t de DEV210/c amido	1,68	34,1	84,7	176,3
5	2/4 kg/t de DEV210/c amido	1,54	47,9	112,5	221,1
6	2 kg/t de DEV210 2 kg/t de coalimentação de Amido C	1,80	25,9	68,7	149,7
7	2 kg/t de DEV210, então, 2 kg/t de Amido C	2,02	22,2	59,7	142,7
8	2 kg/t de Amido C, então, 2 kg/t de DEV210	1,69	25,5	63,4	132,4
9	2/2 kg/t de DEV210/Amido N	1,80	28,0	69,4	152,9

#### EXEMPLO 10

[0068] Para esse exemplo, Carbonato de Cálcio 100% Pré-precipitado (PCC, de Gold East, Asian Pulp and Paper, Zhenjiang, Jiangsu Province, China) foi primeiramente tratado com um floculante aniônico, DEV117, que é um copolímero de acrilamida e acrilato de amônio disponível junto à Nalco, uma empresa de Ecolab, Naperville, IL, EUA, e, então, com floculante catiônico ou uma combinação de amido e floculante catiônico em uma razão de 1:1 ou 4:1. A dose de floculante foi de 2 kg/t de aditivo. O aditivo não tratado (100% de PCC) foi usado como um controle. O amido foi um amido catiônico de General Starch Limited C26. O floculante catiônico foi DEV210, comercialmente disponível junto à Nalco, uma empresa de Ecolab, Naperville, IL, EUA. Os resultados são mostrados na tabela 2 e demonstram que a pré-mistura de floculante catiônico e amido aprimora o tamanho de partícula do aditivo não disperso (PCC) quando um floculante aniônico é

adicionado primeiramente.

[0069] TABELA 2

Método tratado	Intervalo	d (v, 0,1)	d (v, 0,5)	d (v, 0,9)
		m		
PCC não tratado	1,10	2,41	4,09	6,92
2 kg/t de DEV117 2 kg/t de DEV210	1,43	22,44	47,13	89,81
2 kg/t de DEV117 2/2 kg/t de DEV210/Starch	1,44	28,92	61,69	117,56
2 kg/t de DEV117 2/8 kg/t de DEV210/Amido	1,59	30,03	68,57	138,71

### EXEMPLO 11

[0070] O Exemplo 11 foi o mesmo que o Exemplo 10, com exceção de que o aditivo foi calcário (de JinGui, Asian Pulp and Paper, Qinzhou, Guangxi Province, China). Os resultados são mostrados na tabela 3 e demonstram que a pré-mistura de floculante catiônico e amido pode aprimorar o tamanho de partícula do aditivo não disperso (calcário) quando um floculante aniônico é adicionado primeiramente.

[0071] TABELA 3

Método tratado	Intervalo	d (v, 0,1)	d (v, 0,5)	d (v, 0,9)
		m		
calcário não tratado	2,04	3,98	12,5	29,42
2 kg/t de DEV117, 1 kg/t de DEV210	1,62	36,37	89,30	180,85
2 kg/t de DEV117, 1/4 kg/t de DEV210/Amido	1,49	45,58	103,12	199,28

[0072] O relatório descritivo acima, exemplos e dados fornecem uma descrição completa da fabricação e do uso da composição da revelação. Visto que muitas modalidades da revelação podem ser realizadas sem se afastar do espírito e do escopo da mesma, a invenção se encontra nas reivindicações.

## REIVINDICAÇÕES

1. Método para fabricação de papel, caracterizado pelo fato de que compreende:

a. aquecer uma solução de amido catiônico a uma temperatura desejada para solubilizar o amido catiônico;

b. combinar um aditivo com uma solução de amido catiônico e um floculante catiônico, em que a razão em peso de amido para floculante é de 1:9 a 9:1;

c. submeter o aditivo, a solução de amido catiônico e o floculante catiônico a forças de cisalhamento para formar um floco de aditivo com um tamanho médio de partícula de 5 a 150 microns;

d. combinar o floco de aditivo com uma matéria-prima de fibra de celulose; e

e. formar uma manta de papel a partir da combinação do floco de aditivo e da matéria-prima de fibra de celulose.

2. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o amido e o floculante catiônico foram pré-misturados, juntos, antes do tratamento com o aditivo.

3. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o amido e o floculante catiônico são adicionados ao aditivo separadamente e simultaneamente.

4. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o aditivo é uma pasta fluida dispersa e/ou um aditivo não disperso em forma seca.

5. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o aditivo é selecionado a partir do grupo que consiste em carbonato de cálcio, argila do tipo caulim, talco, dióxido de titânio, sílica, silicato, hidróxido de alumínio, sulfato de cálcio, tri-hidrato de alumina, sulfato de bário, hidróxido de magnésio e combinações dos mesmos.

6. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o amido é selecionado a partir do grupo que consiste em amido bruto, amido não iônico, amido aniônico, amido catiônico, amido zwitteriônico, amido anfotérico e combinações dos mesmos.

7. Método de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o amido é um amido catiônico.

8. Método de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que o amido catiônico é selecionado para ter uma densidade de carga de 1 a 5% em mol.

9. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o flocculante catiônico é selecionado a partir do grupo que consiste em homopolímeros, copolímeros e terpolímeros de (met)acrilamida, haleto de amônio dialil-N,N-dissubstituído, metacrilato de dimetilaminoetila e seus sais de amônio quaternário, acrilato de dimetilaminoetila e seus sais de amônio quaternário, cloreto de metacrilamidopropiltrimetilamônio, cloreto de dialilmetil(beta-propionamido)amônio, metilsulfato de (beta-metacrililoiloxietil)trimetil amônio, polivinilactama quaternizada, vinilamina, acrilamida ou metacrilamida que foi reagida para produzir derivados de Mannich ou Mannich quaternário e combinações dos mesmos.

10. Método de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o flocculante catiônico é selecionado a partir do grupo que consiste em um copolímero de um (met)acrilato de N,N-dialquilaminoetila quaternizado (DMAEA.MCQ) e acrilamida, um copolímero de cloreto de dialildimetilamônio (DADMAC) e acrilamida e combinações dos mesmos.

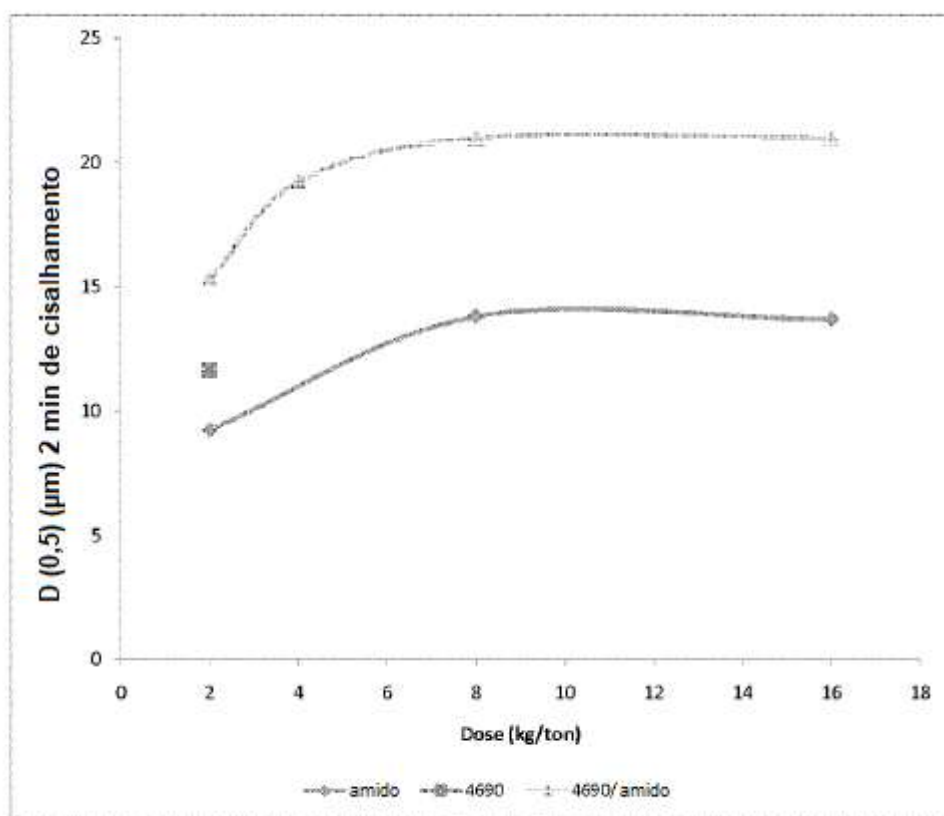
11. Método de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o amido e o flocculante são pré-misturados, juntos, em uma razão em peso de 1:4 a 4:1.

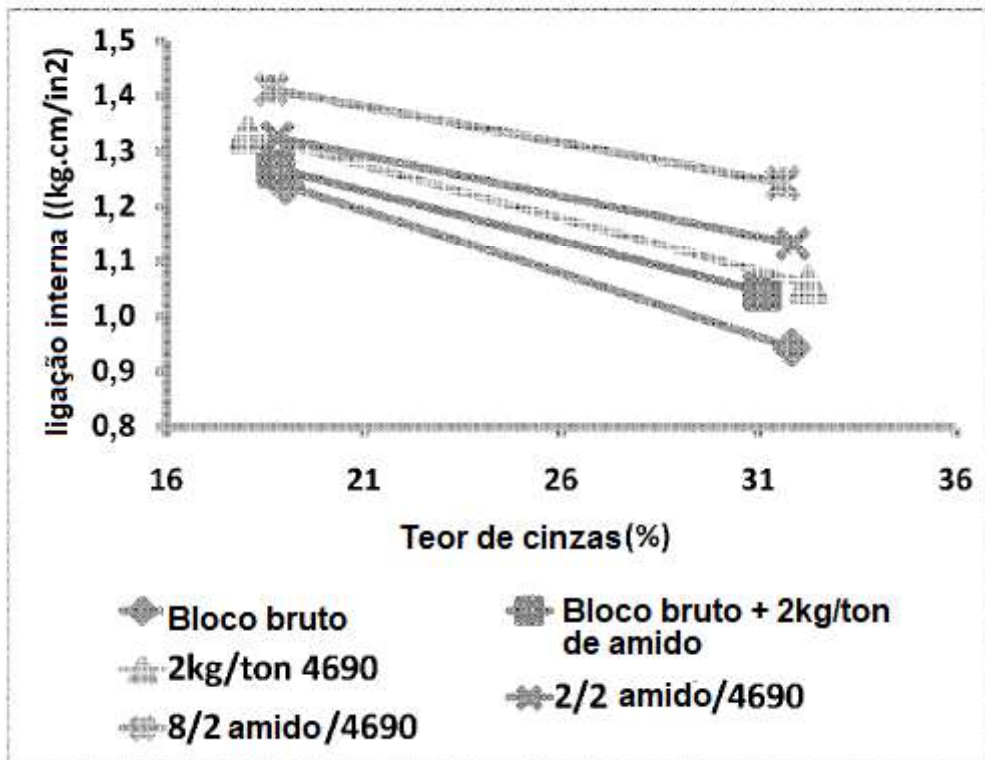
12. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o flocculante catiônico tem uma densidade de carga de 1 a

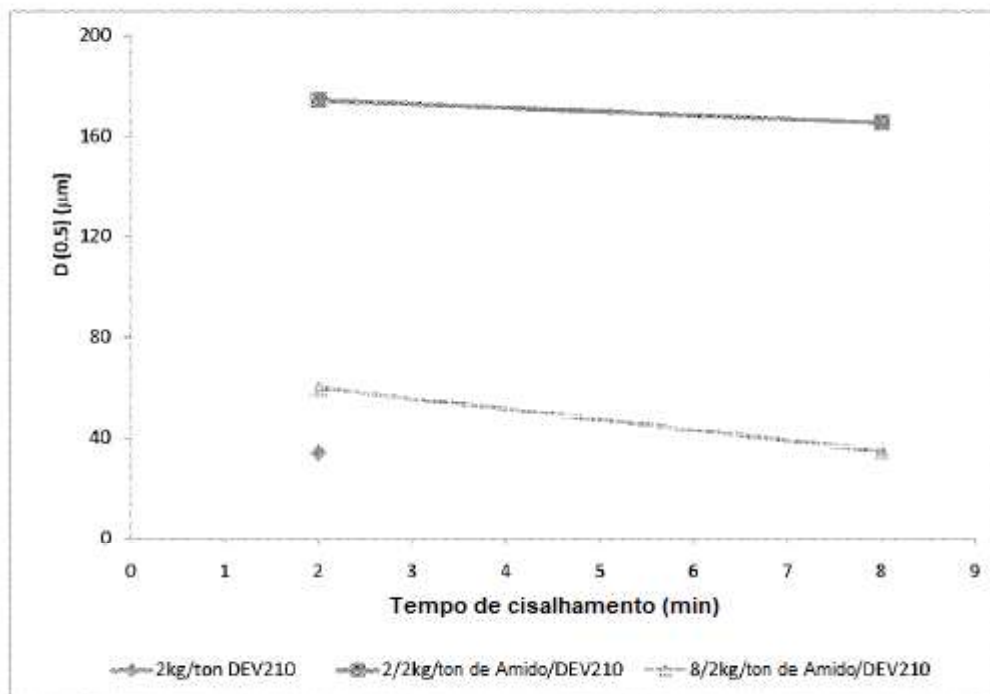
50% em mol.

13. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o tamanho de partícula médio do floco de aditivo é de 10 a 75 microns.

14. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o aditivo é um aditivo 100% não disperso e um floculante aniônico é adicionado ao aditivo antes da adição do floculante catiônico e do amido.

**Figura 1**

**Figura 2**

**Figura 3**



**Figura 4**