



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

(11) BR 112016014038-9 B1



(22) Data do Depósito: 17/12/2014

(45) Data de Concessão: 07/12/2021

(54) Título: PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE SÍLICA COLOIDAL ATIVADA

(51) Int.Cl.: C01B 33/14; D21H 17/63.

(30) Prioridade Unionista: 10/12/2014 CN 201410748835.5; 18/12/2013 CN 201310697915.8.

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

(72) Inventor(es): WEN BAI; JIAN XU; JIA WU; ZHI CHEN; JIAN KUN SHEN; RAYMOND D. MILLER, JR.; JANE B. WONG SHING.

(86) Pedido PCT: PCT US2014070927 de 17/12/2014

(87) Publicação PCT: WO 2015/095377 de 25/06/2015

(85) Data do Início da Fase Nacional: 16/06/2016

(57) Resumo: PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE SÍLICA COLOIDAL ATIVADA E, APARELHO PARA PRODUZIR SÍLICA COLOIDAL ATIVADA. A presente invenção se refere às sílicas coloidais tendo um baixo valor S e um alto teor de sólidos, à preparação das mesmas e o uso das mesmas na produção de papel. Quando usada na produção de papel, as sílicas coloidais da invenção apresentam bom desempenho de retenção e drenagem, de maneira tal que elas podem ser usadas em quantidades menores, comparadas às sílicas coloidais convencionais. A presente invenção também se refere a um aparelho e um método para produzir tais sílicas coloidais ativadas.

PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE SÍLICA COLOIDAL ATIVADA.

Campo da Invenção

[001] A presente invenção se refere às sílicas coloidais tendo um baixo valor S e um alto teor de sólidos, à preparação das mesmas e ao uso das mesmas na produção de papel. Quando usadas na produção de papel, as sílicas coloidais da invenção apresentam bom desempenho de retenção e drenagem, de maneira tal que elas podem ser usadas em menores quantidades, comparadas às sílicas coloidais convencionais. A presente invenção também se refere a um aparelho e a um método para produzir tais sílicas coloidais ativadas.

Fundamentos da Invenção

[002] Sílicas coloidais, também conhecidas como sóis de sílica ou hidrossóis de sílica, são sistemas aquosos com partículas de sílica muito pequenas que encontram uso em uma variedade de campos, entre outras coisas dependente do tamanho de partícula. Na produção de papel, sóis à base de sílica com partículas de sílica coloidais, aniônicas, muito pequenas encontraram uma utilização crescente durante as duas últimas décadas. Sílicas coloidais são aqui usadas como aditivos para o estoque, em combinação com polímeros catiônicos ou anfóteros, principalmente para melhorar a retenção e desidratação na produção de papel. A preparação e uso das sílicas coloidais são descritos, por exemplo, no pedido de patente europeu 0041056, pedidos de patente publicados PCT Nos. WO 86/00100 e WO 86/05826, patentes U.S. Nos. 5.603.805, 6.372.089 e 6.486.216, cujos conteúdos estão aqui

incorporados pela referência.

[003] As sílicas coloidais usadas na produção de papel são do tipo que têm partículas coloidais discretas com um tamanho de partícula normalmente de cerca de 4 a cerca de 7 nm, uma área de superfície específica de cerca de 300 a cerca de 1.000 m²/g e um valor S de cerca de 20 a cerca de 40 %. Produtos de sílica coloidal são comercialmente disponíveis de uma variedade de fornecedores, por exemplo, Nalco Chemical Company e EKA Nobel, AB.

[004] Por exemplo, patente U.S. No. 5.603.805 descreve sóis de sílica tendo um valor S na faixa de 15 a 40 por cento compreendendo partículas de sílica aniônicas, as ditas partículas de sílica sendo não modificadas por alumínio e tendo uma área de superfície específica na faixa de 300 a 700 m²/g. Os sóis de sílica descritos na patente U.S. No. 5.603.805 têm um teor de SiO₂ de cerca de 5 a 7,5 por cento em peso.

[005] Atualmente, métodos para produzir sóis de sílica principalmente utilizam métodos de produção contínua. Por exemplo, patente U.S. No. 5.503.820 descreve um método para produzir baixa concentração de microgéis de polissilicatos e o aparelho correspondente. No aparelho da dita patente, uma solução de silicato solúvel em água e um ácido forte são fornecidos a um dispositivo de mistura simultaneamente. Depois que o silicato completamente reage com o ácido forte no dispositivo de mistura, a mistura resultante é transportada em um tanque de recebimento. Nesse ínterim, água como um diluente também é abastecida no tanque de recebimento, de maneira a diluir a mistura resultante para obter um produto de sílica coloidal diluído final. A patente U.S. No. 5.853.616 também descreve um aparelho similar para produzir sílica coloidal.

[006] Embora o aparelho anterior possa misturar matérias-primas relativamente uniformes e possa continuamente produzir produtos de sílica coloidal, mas a qualidade dos produtos sofre instabilidade. Estes produtos são

inaceitáveis em termos de sílica coloidal abastecida para máquina de fabricar papel mais rápida e melhor. Além do mais, nestes aparelhos de produção, hidróxido de sódio cáustico é usado para limpar o vaso de reação toda vez depois das reações, que pode causar corrosão do vaso de reação e consequentemente pode aumentar o custo de operação e trazer preocupações ambientais.

[007] Ainda existe uma necessidade de uma sílica coloidal tendo um alto teor de sólidos e um baixo valor S. Além do mais, embora existam muitos programas de múltiplos componentes usados para melhorar o desempenho de retenção e drenagem na fabricação de papel, ainda há uma necessidade de novos programas usados para melhorar o desempenho de retenção e drenagem especialmente nas máquinas de papel mais rápidas e melhores que estão sendo construídas. Além do mais, também há uma necessidade de um novo aparelho de produção, que pode estavelmente produzir sílica coloidal ativada tendo alto teor de sólido e baixo valor S, bem como tendo melhor propriedade de retenção e drenagem.

Sumário da Invenção

[008] Um objetivo da invenção é prover uma sílica coloidal tendo um alto teor de sólidos e um baixo valor S.

[009] Um outro objetivo da invenção é prover um processo para produzir a sílica coloidal de acordo com a invenção.

[0010] Um outro propósito da presente invenção é prover um aparelho para produzir sílica coloidal ativada, em que o aparelho compreende: um vaso de reação; um tanque de sílica coloidal em comunicação fluídica com o vaso de reação através de uma linha de sílica coloidal para prover sílica coloidal; um tanque de agente de ativação em comunicação fluídica com o vaso de reação através de uma linha de agente de ativação para prover agente de ativação; e uma fonte de terminador para prover terminador através de uma linha do terminador.

[0011] Um outro propósito da presente invenção é prover um método para produzir sílica coloidal ativada pelo aparelho para produzir sílica coloidal ativada da presente invenção, em que o método compreende: iniciar o tanque de sílica coloidal para abastecer sílica coloidal no vaso de reação através da linha de sílica coloidal; iniciar o tanque de agente de ativação para abastecer sílica coloidal no vaso de reação através da linha de agente de ativação; colocar a sílica coloidal em contato com o agente de ativação por um tempo suficiente para converter o estoque de sílica coloidal na sílica coloidal ativada; e iniciar a fonte de terminador para abastecer o terminador através da linha do terminador para finalizar a reação.

[0012] Ainda um outro objetivo da invenção é prover um método de usar a sílica coloidal de acordo com a invenção como um aditivo químico em sistemas aquosos, particularmente na produção de papel.

[0013] Ainda um outro objetivo da invenção é prover um método para melhorar o desempenho de retenção e drenagem de uma sílica coloidal na produção de papel.

[0014] Utilizando o aparelho da presente invenção para produzir sílica coloidal ativada e o método para produzir sílica coloidal da presente invenção, sílica coloidal ativada com qualidade estável pode ser obtida, cuja sílica coloidal ativada tem alto teor de sólido e baixo valor S, provendo melhor propriedade de retenção e drenagem para processo de fabricação de papel.

[0015] Ao mesmo tempo, utilizando o aparelho da presente invenção para produzir sílica coloidal ativada da presente invenção, sílica coloidal ativada pode ser produzida com uma qualidade estável e o aparelho pode ser convenientemente conectado a um aparelho de fabricação a jusante, tal como uma máquina de fabricar papel, para assim aumentar a eficiência de produção geral.

[0016] Estas e outras modalidades da invenção ficarão evidentes para os versados na técnica e outros em vista da seguinte descrição detalhada de

algumas modalidades. Entretanto, se deve entender que este sumário e a seguinte descrição detalhada ilustram somente alguns exemplos de várias modalidades e não devem ser limitantes da invenção reivindicada.

Breve Descrição das Figuras

[0017] A figura 1 é um diagrama esquemático de um aparelho para produzir sílica coloidal ativada de acordo com um primeiro aspecto da presente invenção;

a figura 2 é um diagrama esquemático do procedimento de um aparelho para produzir sílica coloidal ativada de acordo com o primeiro aspecto da presente invenção;

a figura 3 é um diagrama esquemático de um aparelho para produzir sílica coloidal ativada de acordo com um segundo aspecto da presente invenção;

a figura 4 é um diagrama esquemático do procedimento de um aparelho para produzir sílica coloidal ativada de acordo com o segundo aspecto da presente invenção; e

a figura 5 é uma vista do topo de uma modalidade do aparelho para produzir sílica coloidal ativada de acordo com o primeiro aspecto da presente invenção.

Descrição Detalhada da Invenção

[0018] Para os seguintes termos definidos, estas definições devem ser aplicadas a menos que uma definição diferente seja dada nas reivindicações ou em algum outro lugar neste pedido de patente.

[0019] Todos os valores numéricos são aqui adotados para serem modificados pelo termo “cerca de”, seja ou não explicitamente indicado. O termo “cerca de” geralmente se refere a uma faixa de números que um versado na técnica poderia considerar equivalente ao valor citado (isto é, tendo a mesma função ou resultado). Em muitos casos, o termo “cerca de” pode incluir números que são arredondados para o algarismo significativo

mais próximo.

[0020] Porcentagem em peso, por cento em peso, % em peso e semelhantes são sinônimos e se referem à concentração de uma substância como o peso da substância dividida pelo peso da composição e multiplicado por 100.

[0021] A citação das faixas numéricas por pontos finais inclui todos os números subsumados nesta faixa (por exemplo, 1 a 5 inclui 1, 1,5, 2, 2,75, 3, 3,80, 4 e da forma usada neste pedido de patente e nas reivindicações em anexo, as formas singulares “um”, “uma”, “o” e “a” incluem referências no plural, a menos que o contexto claramente indique o contrário. Assim, por exemplo, referência a uma composição contendo “um composto” inclui uma mistura de dois ou mais compostos. Da forma usada neste pedido de patente e nas reivindicações em anexo, o termo “ou” é geralmente empregado no seu sentido incluindo “e/ou”, a menos que o contexto claramente indique o contrário.

[0022] Da forma aqui usada, o termo “teor de sólido” se refere a teor de SiO_2 de uma sílica coloidal, a menos que de outra forma indicado.

[0023] Da forma aqui usada, o termo “temperatura ambiente” se refere a 23 °C.

[0024] Em um aspecto, a invenção se refere a um processo para a produção de sílica coloidal ativada compreendendo colocar uma matéria-prima de sílica coloidal em contato com um agente de ativação por um período de tempo suficiente para converter a matéria-prima de sílica coloidal na sílica coloidal ativada.

[0025] Referindo-se à figura 1, em um aspecto da presente invenção, o aparelho 100 para produzir sílica coloidal ativada da presente invenção compreende: um vaso de reação 109; um tanque de sílica coloidal 103 em comunicação fluídica com o vaso de reação 109 através de uma linha de sílica coloidal 108 para prover sílica coloidal; um tanque de agente de ativação 102

em comunicação fluídica com o vaso de reação 109 através de uma linha de agente de ativação 107 para prover agente de ativação; e uma fonte de terminador 101 em comunicação fluídica com o vaso de reação 109 através de uma linha do terminador 106 para prover terminador.

[0026] Nas modalidades de acordo com o aspecto anterior, não há limite particular da forma do vaso de reação 109. O vaso de reação pode adotar várias configurações, tais como uma forma de cilindro, um cubo, um cone e etc. O tamanho e o volume do vaso de reação também podem variar dependendo da quantidade desejada da sílica coloidal ativada e custo.

[0027] Referindo-se à figura 3, em um outro aspecto da presente invenção, o aparelho 300 para produzir sílica coloidal ativada da presente invenção compreende: um vaso de reação 307; um tanque de sílica coloidal 303 em comunicação fluídica com o vaso de reação 307 através de uma linha de sílica coloidal para prover sílica coloidal; um tanque de agente de ativação 302 em comunicação fluídica com o vaso de reação 307 através de uma linha de agente de ativação para prover agente de ativação; e uma fonte de terminador 301 em comunicação fluídica com o vaso de reação 307 através de uma linha do terminador 306 para prover terminador.

[0028] Nas modalidades de acordo com o aspecto anterior, não há limite particular da forma do vaso de reação 307. O vaso de reação pode adotar várias configurações, tais como uma forma de cilindro, um cone, um tubo extensivo e etc. Em uma modalidade preferida, o vaso de reação é um vaso de reação tipo tubo extensivo. O tamanho e o volume do vaso de reação também podem variar dependendo da quantidade desejada da sílica coloidal ativada e custo.

[0029] Em várias modalidades da presente invenção, se desejado, um meio de transporte pode ser instalado em qualquer um ou mais da linha de sílica coloidal, linha de agente de ativação e linha do terminador, tais como bombas 104 e 105 mostradas na figura 1. Tal meio de transporte pode incluir,

mas sem se limitar, bomba de diafragma eletromagnética, bomba de diafragma pneumática, bomba centrífuga e semelhantes. Em várias modalidades da presente invenção, se desejado, um meio de medição também pode ser montado em qualquer um ou mais da linha de sílica coloidal, linha de agente de ativação e linha do terminador, para controlar a quantidade dos materiais adicionados através de cada uma das linhas. O meio de medição inclui, mas sem se limitar, um medidor de fluxo, uma balança e semelhantes.

[0030] Em uma modalidade da presente invenção, as entradas de cada da linha de sílica coloidal 108, linha de agente de ativação 107 e linha do terminador 106 são localizadas no topo do vaso de reação 109 no mesmo nível, conforme mostrado na figura 1. Em uma modalidade adicional, as entradas de cada da linha de sílica 108, linha de agente de ativação 107 e linha do terminador 106 estão no topo do vaso de reação 109 e são axialmente simetricamente distribuídas ao longo do eixo longitudinal do vaso de reação. Por um projeto como este, os fornecedores de materiais não perturbarão uns aos outros e o projeto também é muito conveniente.

[0031] Em uma outra modalidade da presente invenção, as entradas de cada da linha de sílica 108 e linha de agente de ativação 107 são localizadas no topo do vaso de reação 109 e no mesmo nível, embora a entrada da linha do terminador 106 posicionada na base do lado do vaso de reação 109, conforme mostrado na figura 5. “A base do lado do vaso de reação” se refere a uma posição de 1/2 comprimento do lado do vaso de reação para o vaso de reação. A entrada da linha do terminador 106 pode ser posicionada em qualquer posição nesta faixa. Usando uma modalidade como esta, terminador pode estar mais suficientemente em contato com a mistura de reação no vaso de reação, de maneira a finalizar as reações no vaso de reação de uma maneira oportuna e eficiente. Em uma modalidade como esta, as entradas de cada da linha de sílica 108 e linha de agente de ativação 107 também podem ser dispostas no topo do vaso de reação 109 e são axialmente

simetricamente distribuídas ao longo do eixo longitudinal do vaso de reação.

[0032] Em várias modalidades da presente invenção, os tanques para armazenar material de sílica coloidal, material de agente de ativação e material terminador podem ser tanques de material convencionalmente usados na técnica. Não há limitação particular no tamanho dos tanques, tanques de dezenas ou centenas de litros podem ser usados ou tanques de várias toneladas podem ser usados. Em uma modalidade particular da presente invenção, o tanque de sílica coloidal pode estar em uma escala de tonelada, embora o tanque de agente de ativação possa estar em escala de 200 litros. Os materiais dos vários tanques são os materiais que são inertes aos materiais armazenados em vários tanques. Tipicamente, tais materiais podem ser um material metal, tais como aço inoxidável, aço maciço e semelhantes e, especificamente, SS304 e SS316, etc.; ou um material plástico, tais como PVC, polietileno, polipropileno, etc.

[0033] Em várias modalidades da presente invenção, as linhas para transporte de material de sílica coloidal, material de agente de ativação e material terminador podem ser tubulações convencionais usadas na técnica. Em particular, os materiais das tubulações são os materiais que são inertes ao material transportado nas tubulações. Tipicamente, tais materiais podem ser um material metal, tais como aço inoxidável, aço maciço, etc, especificamente, SS304 e SS316, etc.; ou um material plástico, tais como PVC, polietileno, polipropileno, etc. O tamanho destas linhas pode ser selecionado de acordo com os fatores, tais como taxa de reação e produtividade. Em uma modalidade particular, o diâmetro da linha pode ser, tais como, 1, 1,2, 1,5, 1,8 polegadas.

[0034] Em várias modalidades da presente invenção, a fonte de terminador em conjunto com o vaso de reação através de uma linha do terminador pode incluir, mas sem se limitar: água, tais como água de torneira, água de superfície, água macia; hidróxidos, tais como hidróxido de sódio,

hidróxido de potássio, hidróxido de amônio e semelhantes; sais contendo alumínio, tais como aluminato de sódio e semelhantes. A fonte de terminador pode ser armazenada como uma solução do terminador em um tanque do terminador. Alternativamente, a fonte de terminador pode ser uma fonte de água in situ do lugar onde o aparelho da presente invenção é explorado, tais como uma fonte de água de torneira.

[0035] Em várias modalidades da presente invenção, o aparelho da presente invenção pode adicionalmente compreender um agitador posicionado no centro axial do vaso de reação. Usando um agitador, as reações no vaso de reação podem ser conduzidas de uma maneira mais suficiente e efetiva. Tipicamente, o agitador pode ser qualquer agitador que é convenientemente usado na técnica. A profundidade na qual o agitador é instalado deve submergir uma posição abaixo do nível da mistura de reação preenchida dentro do vaso de reação, de maneira a rápida e uniformemente agitar as misturas de reação no vaso de reação. No geral, a profundidade instalada do agitador é abaixo de 1/2 da profundidade vertical do vaso de reação e abaixo da extremidade inferior do vaso de reação. Durante o progresso da reação, o agitador é operado para suficientemente misturar e colocar a sílica coloidal e o agente de ativação em contato. Quando a reação acontece até um certo ponto, por exemplo, um nível de agitação predeterminado da sílica coloidal é alcançado, o fornecimento do terminador é iniciado apesar da diminuição da frequência de operação do agitador, por exemplo, a 90% a 40% ou mesmo a abaixo da frequência de operação original, tais como 80% 70% > 60% > 50% a frequência de operação original, de maneira a misturar o terminador com a sílica coloidal ativada suficientemente.

[0036] Em várias modalidades da presente invenção, as entradas de cada da linha de sílica 108 e linha de agente de ativação 107 são dispostas não em contato com a parede lateral do vaso de reação. Por esta configuração, fornecedores não entrarão em contato com a parede lateral do vaso de reação

para evitar corrosão da parede lateral. Uma configuração como esta também evita que materiais, tais como sílica coloidal, cristalizem na parede lateral do vaso. Desta forma, não há necessidade de tempo de parada frequente para custo de limpeza e de produção ser economizado.

[0037] Em várias modalidades da presente invenção, o aparelho da presente invenção pode adicionalmente compreender um sensor para monitorar as condições da sílica coloidal no vaso de reação. Monitorando as condições da sílica coloidal, a extensão da reação no vaso de reação pode ser determinada. Com base em uma extensão como esta, pode se determinar se os materiais de reação devem ser adicionados ou se a reação deveria ser terminada. O sensor pode ser anexado ao vaso de reação por meio de um desvio. Em uma modalidade, uma linha de amostragem pode ser montada no vaso de reação e um sensor pode ser montado na linha de amostragem para monitorar e analisar a amostra na linha de amostragem. Em uma outra modalidade, sensor é diretamente anexado ao vaso de reação. Isto é, o sensor pode ser montado diretamente na parede lateral do vaso de reação, de maneira a diretamente monitorar e analisar as condições da sílica coloidal no vaso de reação. Em uma modalidade como esta, a posição desmontagem do sensor deve ser inferior ao nível da mistura do material no vaso de reação. Tipicamente, nesta modalidade, a posição de montagem do sensor é localizada na 1/2 do comprimento da parede lateral do vaso de reação para a extremidade inferior do vaso de reação. Na presente invenção, é preferível montar o sensor diretamente na parede lateral do vaso de reação. Sem desejar ficar preso a nenhuma teoria, a montagem do sensor diretamente na parede lateral do vaso de reação pode monitorar as condições da sílica coloidal dentro do vaso de reação de uma forma mais direta, extensão dos parâmetros mais reais aos quais a reação continua pode ser obtida, de maneira tal que o fornecedor do terminador possa ser iniciado de uma maneira oportuna para obter um produto de qualidade. Também sem ficar preso a nenhuma teoria,

quando o sensor é anexado ao vaso de reação em um desvio, a amostra no desvio pode mudar até certo ponto, tais como temperatura, concentração, condutividade e valor de pH e semelhantes, desta forma os dados medidos podem desviar das condições verdadeiras da sílica coloidal no vaso de reação.

[0038] Em várias modalidades da presente invenção, o sensor inclui, mas sem se limitar a, um sensor de condutividade, um sensor de temperatura e um sensor de pH e semelhantes.

[0039] Em uma modalidade adicional da presente invenção, o aparelho da presente invenção adicionalmente compreende um tanque do terminador adicional em comunicação fluídica com o vaso de reação através de uma linha do terminador adicional. Os inventores da presente invenção observaram que em certas situações a reação no vaso de reação pode, algumas vezes, acontecer muito severo e/ ou rápido.

[0040] A finalização da reação somente pela fonte de terminador original pode não oportunamente interromper a reação. Nestas circunstâncias, um tanque do terminador adicional em comunicação fluídica com o vaso de reação através de uma linha do terminador adicional pode ser introduzido. Uma vez que as reações no vaso de reação acontecem muito rapidamente, o abastecimento de terminador adicional é então iniciado. O terminador adicional pode incluir várias substâncias alcalinas, tais como bases orgânicas e bases inorgânicas. Tipicamente, em vista da disponibilidade e efetividade, o terminador adicional pode ser hidróxido de sódio. Os materiais e tamanhos do tanque do terminador adicional e a linha do terminador adicional não são particularmente limitados. Os materiais e tamanhos usados no tanque de sílica coloidal e tanque de agente de ativação anterior também se aplicam ao tanque do terminador adicional e à linha do terminador adicional.

[0041] De acordo com uma modalidade da presente invenção, um meio de controle da temperatura pode ser instalado no vaso de reação, de maneira tal que o processo de ativação possa acontecer em uma temperatura

constante.

[0042] Em várias modalidades da presente invenção, uma limpeza do vaso de reação pode ser conduzida depois de cada produção. A limpeza pode ser realizada por um meio de limpeza separado em conjunto com o vaso de reação ou pode ser conduzida pela fonte de terminador diretamente para limpar o vaso de reação. Em uma modalidade preferida, o vaso de reação é limpo diretamente pela fonte de terminador. Em uma modalidade, um meio de limpeza, tal como uma bola de rinsagem, pode ser montado no vaso de reação. A fonte de terminador, tal como fonte de água de torneira, é conectada à bola de rinsagem. Toda vez depois do final da reação, o conteúdo do vaso de reação é descarregado e então o interior do vaso de reação é limpo por um meio usando água de torneira. Assim, a geração de cristais de sílica pode ser prevenida e quaisquer resíduos restantes no vaso de reação podem ser lavados.

[0043] Em uma outra modalidade, fonte de terminador, tal como fonte de água de torneira, é conectada a uma posição a jusante do vaso de reação através de uma linha que transporta o terminador. Em uma modalidade como esta, sílica coloidal e agente de ativação reagem no vaso de reação, ao mesmo tempo em que iniciam a linha que transporta o terminador localizado a montante do vaso de reação e transportam o terminador para a jusante do vaso de reação para finalizar a reação. Então a mistura de reação terminada é transportada para um aparelho a jusante, tal como um aparelho de fabricar papel, através de um tubo a jusante. Se desejado, a operação do aparelho de acordo com esta modalidade pode ser interrompida e a fonte de terminador é iniciada para limpar o vaso de reação.

[0044] De acordo com uma modalidade adicional da presente invenção, um medidor de nível pode ser instalado no vaso de reação da presente invenção, de maneira a monitorar o nível do líquido no vaso de reação.

[0045] Em um outro aspecto, a presente invenção se refere a um método para produzir sílica coloidal ativada pelo aparelho anterior da presente invenção, o método compreende colocar o material de sílica coloidal e o agente de ativação em contato no vaso de reação por um tempo suficiente para converter o material de sílica coloidal na sílica coloidal ativada e então adicionar terminador para finalizar a reação e obter o produto da sílica coloidal ativada.

[0046] Em particular, o método para produzir sílica coloidal ativada pelo aparelho para produzir sílica coloidal ativada da presente invenção compreende: iniciar o tanque de sílica coloidal para abastecer sílica coloidal no vaso de reação através da linha de sílica coloidal; iniciar o tanque de agente de ativação para abastecer sílica coloidal no vaso de reação através da linha de agente de ativação; colocar a sílica coloidal em contato com o agente de ativação por um tempo suficiente para converter o material de sílica coloidal na sílica coloidal ativada; e iniciar a fonte de terminador para abastecer o terminador no aparelho de reação através da linha do terminador para finalizar reação.

[0047] O método da presente invenção pode ser realizado de uma maneira em batelada, uma maneira semibatelada ou uma maneira contínua.

[0048] Referindo-se agora à figura 2, o método da presente invenção de uma maneira em batelada será descrito em detalhes a seguir.

[0049] Primeiro, preparo dos materiais: tanque 202 (PVC, 100 litros), tanque 203 (PVC, 200 litros), tanque 204 (PE, 1 ton) são respectivamente usados para armazenar 30% de NaOH, 50% de H₂SO₄ e sílica coloidal. Fonte de terminador é uma fonte de água de torneira, que pode ser introduzida de uma fonte de água de torneira in situ no lugar da fabricação. Uma tubulação de PVC tendo um diâmetro de 1,2 polegadas é usada como a linha para transportar o terminador. Durante a operação, válvulas 205, 206, 207 e 208 estão sempre em um estado ligado. Então, fornecedores são iniciados: iniciar

a bomba de diafragma pneumática 211, uma tonelada do material de sílica coloidal de é transportada para o vaso de reação do tanque 204; medidor de nível emitiu um sinal para interromper a bomba quando o monitoramento do material atinge o presente nível. Aquecimento do tubo 221 é iniciado para manter a temperatura dos materiais no vaso de reação como 40, que é monitorada nesse ínterim pelo sensor de temperatura 222. Ao mesmo tempo, agitador 220 opera a uma velocidade de 120 RPM. Bomba de diafragma eletromagnética 210 é iniciada para alimentar 13 litros de 50% de ácido sulfúrico no tanque de reação. Um medidor de fluxo 238 pode ser disposto na linha de agente de ativação. Durante a adição de ácido, agitador 220 está sempre em operação e a condutividade da solução de sílica coloidal é medida pelo sensor de condutividade 223. Depois de 5 minutos, a adição de ácido é interrompida. Durante a adição de ácido, se um medidor de pH em linha 225 medir que o pH da solução está em 9, a adição de ácido também será interrompida. Depois da adição do ácido, procedimento de ativação se inicia. Durante este período, agitador 220 opera a uma velocidade de 120 RPM e o bastão de aquecimento também está em operação para ajustar a temperatura a 40°C. Depois de 1 hora de reação, válvula 213 é iniciada para adicionar uma tonelada de água de torneira como terminador. Quando medidor de nível 218 detecta que o nível atinge uma posição pré-ajustada, válvula 213 é fechada. Durante este período, agitador 220 opera a uma velocidade de 120 RPM, mas o meio de aquecimento interrompe. Então, toda sílica coloidal ativada é transferida para um tanque do produto para uso futuro. Válvula 212 é iniciada para usar água de torneira da fonte de terminador 201 para limpar o interior do tanque de reação por bola de rinsagem 219. Quando medidor de nível detecta o interior do tanque de reação atinge um baixo nível, válvula 212 é fechada. Válvula 227 é para amostragem durante a reação. Válvula 230 é para descarte depois da limpeza do vaso de reação durante a parada.

[0050] Referindo-se agora à figura 4, o método da presente invenção

de uma maneira contínua será descrito em mais detalhes a seguir.

[0051] Tanque 402 (PVC, 200 litros) e tanque 403 (PE, uma tonelada) são usados para respectivamente armazenar 50% de H_2SO_4 e sílica coloidal. Fonte de terminador 401 é uma fonte de água de torneira, que pode ser introduzida in situ no lugar de fabricação. Uma tubulação de PVC tendo um diâmetro de 1,2 polegadas é usada como a linha que transporta o terminador. Um medidor de fluxo 407 pode ser disposto na linha de transporte do agente de ativação. Durante a operação, válvulas 404, 405 e 406 estão sempre no estado ligado. Bomba 410 e bomba 408 são iniciadas simultaneamente para transferir material de sílica coloidal e 50% de ácido sulfúrico em um misturador 414, respectivamente. Depois de uma mistura uniforme, a mistura é transferida para um tubo extensivo 417 para ativação. Um controlador automaticamente ajusta a vazão entre a bomba 408 e bomba 410, tais como 0,013: 1, de maneira tal a ajustar a leitura no sensor de condutividade em linha 415. Válvula de bola eletrônica 412 está no estado ligado. Água de torneira como o terminador é misturada com sílica coloidal ativada para finalizar a ativação. O produto é misturado até homogeneidade para prover ao usuário. Cada vez depois que o aparelho interrompe a produção, a válvula 412 é fechada e válvula 413 é iniciada, de maneira tal que água de torneira da fonte de terminador 401 flua através do tubo extensivo para limpar as tubulações. Se um medidor de condutividade 415 detectar uma condutividade muito alta, a válvula 412 é fechada para prevenir a geração de géis no tubo de reação 417 e válvula 413 é iniciada, água de torneira finalizará a reação do material com uma condutividade muito alta. Depois da limpeza, a solução é descarregada através de uma linha a jusante do tubo.

[0052] O tempo de ativação no vaso de reação usado no método da presente invenção pode ser amplamente variado em uma faixa ampla. Em uma modalidade, o tempo de contato pode ser de 1 segundo a 1 semana, tais como em uma faixa de 1 minuto a 24 horas, 5 minutos a 12 horas, 10 minutos

a 8 horas, 30 minutos a 6 horas ou 1 hora a 4 horas.

[0053] Exemplos do agente de ativação usado na invenção incluem, mas sem se limitar a, ácidos inorgânicos, tais como ácido sulfúrico, ácido clorídrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido carbônico; ácidos orgânicos, tais como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiônico, ácido butírico, ácido cítrico, ácido oxálico, ácido malônico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido benzoico, ácido benzeno sulfônico, ácido p-tolueno sulfônico; e sais, tais como bicarbonato de sódio, bicarbonato de potássio, fosfato de monossódio, fosfato de monopotássio, fosfato de dissódio, fosfato de dipotássio, cloreto de sódio, cloreto de potássio, sulfato de sódio, sulfato de potássio, nitrato de sódio, nitrato de potássio, clorato de sódio, clorato de potássio.

[0054] Em modalidades onde o agente de ativação é pelo menos um selecionado dos ácidos inorgânicos e os ácidos orgânicos, o agente de ativação é usado em uma quantidade tal que o valor de pH da mistura de reação de ativação esteja em uma faixa de um limite inferior de 0,5, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0, 4,5, 5,0, 5,5, 6,0, 6,5, 7,0, 7,5, 8,0, 8,5 ou 9,0 a um limite superior de 11,0, 10,0, 9,8, 9,7, 9,6, 9,5, 9,4, 9,3, 9,2, 9,1, 9,0, 8,7, 8,5, 8,2, 8,0, 7,7, 7,5, 7,2, 7,0, 6,5, 6,0, 5,5, 5,0, 4,0, 3,5 ou 3,0, desde que o limite inferior seja menor que o limite superior. Em um aspecto destas modalidades, a matéria-prima de sílica coloidal é não modificada e o agente de ativação é usado em uma quantidade de maneira a disponibilizar uma mistura de reação de ativação tendo um valor de pH de 7,5 a 10,5. Em um outro aspecto destas modalidades, a matéria-prima de sílica coloidal é modificada com Al e o agente de ativação é usado em uma quantidade, de maneira a disponibilizar uma mistura de reação de ativação tendo um valor de pH de 0,5 a 3,5.

[0055] Em modalidades onde o agente de ativação é pelo menos um sal, o agente de ativação é usado em uma quantidade tal que a mistura de reação de ativação tenha uma condutividade de 0,1 mS/cm a 100 mS/cm, preferivelmente de 1 mS/cm a 100 mS/cm, preferivelmente de 2 mS/cm a 80

mS/cm e mais preferivelmente de 3 mS/cm a 50 mS/cm, maior que a condutividade da matéria-prima de sílica coloidal.

[0056] O tempo de ativação empregado no presente processo pode variar em uma ampla variedade. Em uma modalidade, o tempo de contato é em uma faixa de 1 segundo a 1 semana, tais como de 1 minuto a 24 horas, de 5 minutos a 12 horas, de 10 minutos a 8 horas, de 30 minutos a 6 horas ou de 1 hora a 4 horas.

[0057] O presente processo pode ser convenientemente realizado a temperatura ambiente ou, alternativamente, a uma temperatura inferior ou superior. Por exemplo, o presente processo pode ser realizado a uma temperatura em uma faixa de 0 a 80 °C, tais como de 5 a 60 °C, de 10 a 50 °C, de 15 a 40 °C ou de 20 a 30 °C.

[0058] A sílica coloidal usada como matéria-prima no presente processo pode ter uma área de superfície específica de 400 m²/g a 1100 m²/g, preferivelmente de 500 m²/g a 900 m²/g e mais preferivelmente de 600 m²/g a 800 m²/g, um valor S de 10 a 50 e um teor de sólido de até 20 % em peso, preferivelmente de 5 a 20 % em peso, mais preferivelmente de 8 a 18 % em peso e ainda mais preferivelmente de 9 a 17,5 % em peso. Preferivelmente, a matéria-prima de sílica coloidal tem um valor S relativamente alto, por exemplo, um valor S de 25 a 40 %, de maneira tal que a matéria-prima de sílica coloidal possa ter um alto teor de sólido. O dado valor S foi medido e calculado de acordo com o que é descrito por R. K. Her and R. L. Dalton em J. Phys. Chem. 60 (1956), 955-957.

[0059] As partículas na sílica coloidal usadas como matéria-prima no presente processo podem ser partículas de sílica não modificadas ou partículas de sílica que são modificadas na superfície com alumínio, boro ou outro metal. As sílicas coloidais que contêm sílica que não é modificada são preferidas. Para partículas de sílica modificadas com alumínio-, boro- ou outro metal, estas são adequadamente modificadas a um grau de 2 a 25 por

cento, adequadamente de 3 a 20 por cento. Com um grau de modificação entende-se a parte dos átomos de modificação que foi substituída por átomos de silício na superfície das partículas de sílica. O grau de modificação é dado em porcentagem e é calculado com base de 8 grupos silanol por nm. Isto é descrito por Her, R. K. em *Journal of Colloidal and Interface Science*, 55(1976): 1, 25-34.

[0060] Tais sílicas coloidais são comercialmente disponíveis com os nomes comerciais N3295, N8691, N8692, N8699 da Nalco; NP580, NP882, NP2180 e 32K da EKA.

[0061] Em uma modalidade, a sílica coloidal usada como matéria-prima no presente processo pode ser preparada por um processo compreendendo: (a) formar uma composição inicial contendo água, um silicato de metal alcalino tendo uma razão molar de SiO_2 para óxido de metal alcalino na faixa de 15: 1 a 1 : 1 e um pH de pelo menos 10, tipicamente pelo menos 11 e um ácido (e/ou um sal correspondente do mesmo), o silicato de metal alcalino e o ácido (e/ou um sal correspondente do mesmo) sendo inicialmente presentes em uma razão em peso de pelo menos 63: 1, mantendo ao mesmo tempo a temperatura da composição inicial abaixo de 37,7 °C (100 °F), preferivelmente abaixo de 29,4 °C (85 °F), tipicamente de 15,5 a 29,4 °C (60 a 85 °F); (b) lenta e continuamente adicionando à composição inicial uma composição de ácido silícico aquoso tipicamente tendo um teor de SiO_2 na faixa de 4,0 a 8,5 por cento em peso, preferivelmente de 5,0 a 7,2 por cento em peso, preferivelmente de 6,0 a 6,8 por cento em peso, mantendo ao mesmo tempo a temperatura da composição abaixo de 37,7 °C (100 °F), tipicamente de cerca de 15,5 a 29,4 °C (60 a 85 °F), até que metade a três quartos da composição de ácido silícico tenha sido adicionada à composição inicial; (c) lentamente aumentar a temperatura da composição, por exemplo durante um período de tempo de cerca de 10 a 35 minutos, de 46,1 a 51,6 °C (115 a 125 °F) e manter a temperatura até que a adição da composição de ácido silícico

seja completa; (d) opcionalmente, manter a temperatura da composição abaixo de 51,6 °C (125 °F), tipicamente de 46,1 a 51,6 °C (115 a 125 °F) por cerca de uma hora; e (e) descontinuar o aquecimento e opcionalmente remover água da composição resultante até que o teor de sólido baseado em SiO₂ da composição resultante seja cerca de 8 por cento em peso ou superior, tipicamente de 11 por cento em peso a 20 por cento em peso. Para mais detalhes com relação à preparação das sílicas coloidais, ver, por exemplo, patentes U.S. Nos. 2.244.355, 3.582.502, 5.368.833, 5.643.414, 6.372.089, 6.372.806 e 6.486.216, cujas descrições estão aqui incorporadas pela referência.

[0062] Nas modalidades da presente invenção, a sílica coloidal produzida de acordo com a maneira anterior é armazenada no tanque de sílica coloidal para produzir sílica coloidal ativada da presente invenção.

[0063] O presente processo resulta em uma sílica coloidal ativada tendo um valor S de pelo menos 10% ou pelo menos 20% ou pelo menos 30% ou pelo menos 40% ou pelo menos 50% menor que o valor S da matéria-prima de sílica coloidal inicial.

[0064] Em um outro aspecto, a presente invenção se refere à sílica coloidal ativada preparada pelo processo descrito anteriormente, cuja sílica coloidal ativada pode ter um alto teor de sólido e um baixo valor S.

[0065] Em algumas modalidades, a sílica coloidal ativada de acordo com a invenção tem uma área de superfície específica de 400 m²/g a 1.100 m²/g, de 500 m²/g a 900 m²/g e de 600 m²/g a 800 m²/g, um valor S de 6 a 30 %, de 10 a 20 e um teor de sólido de até 20 % em peso, de 5 a 20 % em peso, de 8 a 18 % em peso e de 9 a 17,5 % em peso.

[0066] Em algumas modalidades, a sílica coloidal ativada de acordo com a invenção tem uma viscosidade de Brookfield de 1 cps a 2.000 cps.

[0067] Em algumas modalidades, a sílica coloidal ativada de acordo com a invenção tem uma vida em prateleira menor que 30 dias, tais como

menor que 7 dias, por exemplo, de 1 dia a 7 dias.

[0068] As composições de sílica coloidal ativada da invenção mostraram ser de 20 a 70 por cento mais efetivas que um auxiliar de drenagem e retenção no processo de fabricação de papel comparado às composições de sílica coloidal não ativadas. Embora a utilidade preferida para composições de sílica coloidal da invenção seja como um auxiliar de drenagem e retenção na produção de papel, composições da invenção podem ser utilizadas para outros propósitos, por exemplo, para cerveja, vinho, suco e clarificação de açúcar; clarificação de água incluindo clarificação de água bruta e de resíduo; como suportes de catalisador; como um componente das composições de revestimento; como um componente de revestimento para plásticos; como um componente de revestimento resistente à abrasão; para microfusão; como um componente de toras de lareira de cerâmica; e em materiais refratários.

[0069] Assim, em um aspecto adicional, a presente invenção se refere ao uso da sílica coloidal ativada de acordo com a invenção como um aditivo químico, particularmente na produção de papel.

[0070] Desta forma, em uma modalidade, a invenção reside em um método de melhorar a produção de papel, que compreende a etapa de adicionar a uma carga de papel de cerca de 0,0001 a cerca de 1,25 por cento em peso com base no peso seco das fibras na carga de papel da sílica coloidal ativada da invenção, calculado como SiO_2 . Em uma modalidade, um floculante polimérico não iônico, catiônico, aniônico, zwitteriônico ou anfótero pode ser adicionado à carga de papel tanto antes quanto depois da adição da sílica coloidal ativada em uma quantidade de cerca de 0,001 a cerca de 0,5 por cento em peso com base no peso seco das fibras na carga de papel. Um amido catiônico alternativamente pode ser adicionado à carga de papel no lugar ou além do polímero floculante sintético em uma quantidade de cerca de 0,005 a cerca de 5,0 por cento em peso com base no peso seco das fibras na

carga de papel. Mais preferivelmente, o amido é adicionado em uma quantidade de cerca de 0,05 a cerca de 1,5 por cento em peso com base no peso seco das fibras na carga de papel. Ainda em uma outra modalidade, um coagulante pode ser adicionado à carga de papel no lugar ou além do floculante e/ou do amido, em uma quantidade de cerca de 0,005 a cerca de 1,25 por cento em peso com base no peso seco das fibras na carga de papel de fabricação de papel. Em uma modalidade, o coagulante é adicionado em uma quantidade de cerca de 0,025 a cerca de 0,5 por cento em peso com base no peso seco das fibras na carga de papel.

[0071] Em uma modalidade, a invenção também reside em um método para aumentar a retenção e drenagem de uma carga de papel de fabricação de papel em uma máquina de fabricação de papel que compreende a e tapa de adicionar a uma carga de papel de fabricação de papel de cerca de 0,0001 a cerca de 1,25 por cento em peso, com base no peso seco das fibras na carga de papel, da sílica coloidal ativada da invenção, calculada como SiO_2 . A sílica coloidal ativada pode ser adicionada à carga de papel de fabricação de papel juntamente com um floculante polimérico não iônico, catiônico, aniônico, zwitteriônico ou anfótero. O floculante pode ser adicionado tanto antes quanto depois da sílica coloidal ativada em uma quantidade de cerca de 0,001 a cerca de 0,5 por cento em peso, com base no peso seco das fibras na carga de papel. Amido alternativamente pode ser adicionado à carga de papel no lugar ou além do floculante em uma quantidade de cerca de 0,005 a cerca de 5,0 por cento em peso, com base no peso seco das fibras na carga de papel. Se um amido for utilizado, ele pode ser amido catiônico. Quando usado, o amido catiônico é preferivelmente adicionado em uma quantidade de cerca de 0,05 a cerca de 1,25 por cento em peso, com base no peso seco das fibras na carga de papel. Ainda em uma outra modalidade, um coagulante pode ser adicionado à carga de papel no lugar ou além do floculante e/ou o amido catiônico em uma quantidade de

cerca de 0,005 a cerca de 1,25 por cento em peso, com base no peso seco das fibras na carga de papel. Preferivelmente, o coagulante é adicionado em uma quantidade de cerca de 0,025 a cerca de 0,5 por cento em peso, com base no peso seco das fibras na carga de papel.

[0072] Em uma modalidade alternativa, a invenção reside em um processo para a produção de papel, que compreende:

[0073] (a) prover uma suspensão contendo fibras de celulose e cargas opcionais;

[0074] (b) adicionar à dita suspensão um floculante polimérico não iônico, catiônico, aniônico, zwitteriônico ou anfótero em uma quantidade de pelo menos 0,01 kg/ton, com base nas fibras secas e cargas opcionais;

[0075] (c) adicionar à dita suspensão a sílica coloidal da invenção em uma quantidade de pelo menos 0,001 kg/ton, calculado como SiO_2 em fibras secas e cargas opcionais; e

[0076] (d) daí em diante formar e desidratar a suspensão obtida em um fio para formar papel.

[0077] A dosagem do floculante polimérico em qualquer das modalidades anteriores é preferivelmente de cerca de 0,005 a cerca de 0,2 por cento em peso, com base no peso seco das fibras na carga de papel. A dosagem da sílica coloidal ativada calculada como SiO_2 é preferivelmente de cerca de 0,005 a cerca de 0,25 por cento em peso, com base no peso das fibras secas na carga de papel e mais preferivelmente de cerca de 0,005 a cerca de 0,15 por cento em peso das fibras na carga de papel.

[0078] Se deve salientar que, uma vez que esta invenção é aplicável a uma ampla faixa de graus e pastas de papel de papel, as porcentagens dadas anteriormente podem, ocasionalmente, variar. Está no espírito e propósito da invenção que variância pode ser feita das porcentagens dadas anteriormente sem fugir da invenção e estes valores de porcentagem são dados somente como guias para um versado na técnica.

[0079] Em qualquer das modalidades anteriores, bentonita, talco, argilas sintéticas, hectorita, caulim ou misturas dos mesmos também podem ser adicionados em qualquer lugar no sistema de fabricação de papel antes da formação da lâmina. Um ponto de adição é a carga de papel de estoque espessa antes da diluição com água branca.

[0080] Além do mais, quaisquer das modalidades anteriores podem ser aplicadas à carga de papel de fabricação de papel selecionada do grupo que consiste em papel fino (que, da forma aqui usada, inclui fibra virgem baseada, bem como materiais a base de fibra reciclada), papelão (que, da forma aqui usada, inclui revestimento de teste a base de fibra reciclada e meio ondulado, bem como materiais a base de fibra virgem) e papel de jornal (que, da forma aqui usada, inclui pastas de papel de revista, bem como tanto fibra virgem quanto a base de fibra reciclada) ou outro material celulósico. Estas pastas de papel incluem as que são contendo madeira, sem madeira, virgem, reciclada clareada, reciclada não clareada e misturas dos mesmos.

[0081] Papel ou papelão é geralmente feito de uma suspensão da carga de papel of material celulósico em um meio aquoso, cuja carga de papel é submetida a um ou mais estágios de cisalhamento, em que tais estágios geralmente são um estágio de limpeza, um estágio de mistura e um estágio de bombeamento e, daí em diante, a suspensão é drenada para formar uma lâmina, cuja lâmina é então seca até a concentração desejada e, geralmente baixa, de água. As sílicas coloidais ativadas da invenção podem ser adicionadas à carga de papel antes ou depois de um estágio de cisalhamento.

[0082] Além das aplicações do auxiliar de retenção e drenagem descritas anteriormente, as sílicas coloidais ativadas da invenção podem ser usadas em conjunto com resinas de resistência úmida catiônica padrão para melhorar a resistência úmida da lâmina celulósica assim tratada. Quando utilizada desta maneira, a sílica coloidal ativada é adicionada à carga de papel antes de colocar a carga de papel, contendo a resina de resistência úmida, em

uma máquina de papel. A sílica coloidal ativada é geralmente utilizada nos níveis apresentados anteriormente. Foi observado que a sílica coloidal ativada da invenção significativamente melhora o desempenho dos floculantes poliméricos sintéticos e auxiliares de retenção e amido no processo de fabricação de papel. Adicionalmente, se acredita que as sílicas coloidais ativadas têm utilidade como aditivos em processos de separação sólidos/líquidos, tais como pré-tratamento de água e aplicações em tratamento de água residual. As sílicas coloidais ativadas da invenção, além de melhorar a drenagem e retenção em papel de jornal, papel fino, papelão e outros graus de papel, também podem encontrar utilidade no controle de inclinação e adesividade na fabricação de papel, desidratação da polpa na produção de polpa de dobra seca, aplicações saveall e clarificante em fábricas de polpa e papel, clarificação de água, flutuação de ar dissolvido e desidratação da lama. As composições de sílica coloidal ativada da invenção também podem encontrar utilidade em separação sólido/líquido ou quebra de emulsão. Exemplos de tais aplicações incluem municipal desidratação da lama, a clarificação e desidratação das lamas minerais aquosas, quebra da emulsão da refinaria e semelhantes. O desempenho melhorado visto utilizando as sílicas coloidais ativadas da invenção em combinação com polímeros sintéticos e/ou amido inclui maior retenção, melhor drenagem e melhor separação de sólidos/líquidos e, frequentemente, uma redução na quantidade de polímero ou amido usado para alcançar o efeito desejado.

[0083] Programas de retenção de micropartícula são baseados na restauração dos flutuantes originalmente formados quebrados por cisalhamento. Em tais aplicações, o floculante é adicionado antes de pelo menos um alto ponto de cisalhamento, seguido pela adição de micropartícula mesmo antes do terminal do eletrodo. Tipicamente, um floculante será adicionado antes das peneiras de pressão, seguido pela adição de micropartícula depois das peneiras. Entretanto, um método em que esta ordem

pode ser reversa é contemplado aqui. Flutuantes secundários formados pela adição de micropartículas resultam em maior retenção e drenagem sem afetar prejudicialmente a formação da lâmina. Isto permite maior teor de carga na lâmina, elimina a duplicidade da lâmina e aumenta a drenagem e velocidade da máquina na fabricação de papel.

[0084] Acredita-se que o uso de um ligeiro excesso de flocculante polimérico e/ou coagulante é necessário para garantir que os subsequentes resultados de cisalhamento na formação de microflocos, que contêm ou carregam polímero suficiente para tornar pelo menos partes de suas superfícies positivamente carregadas, embora não seja necessário tornar a carga de papel total positivamente carregada. Assim, o potencial zeta da carga de papel, depois da adição do polímero e depois do estágio de cisalhamento, pode ser catiônico ou aniônico.

[0085] Cisalhamento pode ser provido por um dispositivo no aparelho usado para outros propósitos, tais como uma bomba de mistura, bomba de ventilação ou centripeneira ou pode inserir no aparelho um misturador de cisalhamento ou outro estágio de cisalhamento com o propósito de prover cisalhamento e, preferivelmente, um alto grau de cisalhamento, subsequente à adição de polímero.

[0086] Os flocculantes usados na aplicação desta invenção são polímeros solúveis ou dispersíveis em água de alto peso molecular que podem ter uma carga catiônica ou aniônica. Polímeros não iônicos de alto peso molecular também podem ser utilizados. Estes polímeros podem ser completamente solúveis no sistema de fabricação de papel ou alternativamente podem ser prontamente dispersíveis. Eles podem ter uma estrutura ramificada ou reticulada, desde que eles não formem “olhos de peixes” questionáveis, assim chamados glóbulos de polímero não dissolvido no papel acabado. Polímeros destes tipos são prontamente disponíveis de uma variedade de fontes comerciais. Eles são disponíveis como sólidos secos,

soluções aquosas, emulsões água-em-óleo que, quando adicionadas à água, permitem que o polímero contido nela rapidamente solubilize, ou como dispersões da água solúvel ou polímero dispersível em soluções de salmoura aquosa. A forma do floculante de alto peso molecular usado aqui não é considerada crítica, desde que o polímero seja solúvel ou dispersível na carga de papel.

[0087] Conforme estabelecido anteriormente, os polímeros podem ser catiônicos, aniônicos, não iônicos, zwitteriônicos ou anfóteros. Polímeros floculantes catiônicos aqui usados são geralmente polímeros de adição de vinila de alto peso molecular que incorpora um grupo funcional catiônico. Estes polímeros são geralmente homopolímeros de monômeros de vinila catiônicos solúveis em água ou podem ser copolímeros de um monômero de vinila catiônico solúvel em água com um monômero não iônico, tal como acrilamida ou metacrilamida. Os polímeros podem conter somente um monômero de vinila catiônico ou podem conter mais que um monômero de vinila catiônico. Alternativamente, certos polímeros podem ser modificados ou derivados depois da polimerização, tal como poliacrilamida pela reação de Mannich para produzir um polímero de vinila catiônico na invenção. Os polímeros podem ter sido preparados de desde 1 mol por cento de monômero catiônico a 100 mol por cento de monômero catiônico ou de um grupo funcional cationicamente modificado em um polímero modificado por pós-polimerização. Mais frequentemente, os floculantes catiônicos terão pelo menos 5 mol por cento de monômero de vinila catiônico ou grupo funcional e, mais preferivelmente, pelo menos 10 por cento em peso de monômero de vinila catiônico ou grupo funcional.

[0088] Monômeros de vinila catiônicos adequados usados no preparo dos copolímeros e homopolímeros de adição de vinila cationicamente carregados adequados para esta invenção serão bem conhecidos por versados na técnica. Estes materiais incluem: dimetilaminoetil metacrilato (DMAEM),

dimetilaminoetil acrilato (DMAEA), dietilaminoetil acrilato (DEAEA), dietilaminoetil metacrilato (DEAEM) ou suas formas de amônio quaternário feitas com dimetil sulfato ou cloreto de metila, poliacrilamidas modificadas por reação de Mannich, cloridrato de dialilciclo-hexilamina (DACHA HC1), cloreto de diallildimetilamônio (DADMAC), cloreto de metacrilamidapropiltrimetilamônio (MAPTAC) e alil amina (ALA). Amido cationizado também pode ser usado como um floculante aqui. O floculante selecionado pode ser uma mistura dos estabelecidos anteriormente ou uma mistura dos estabelecidos anteriormente com um amido catiônico. Versados na técnica dos programas de retenção baseados no polímero catiônico prontamente perceberão que a seleção de um polímero particular é dependente da carga de papel, carga, grau e qualidade da água.

[0089] Floculantes aniônicos de alto peso molecular que podem ser usados nesta invenção são preferivelmente polímeros de vinila solúveis ou dispersíveis em água contendo 1 mol por cento ou mais de um monômero tendo uma carga aniônica. Desta forma, estes polímeros podem ser homopolímeros de monômeros ou copolímeros de vinila carregados anionicamente solúveis em água com, por exemplo, monômeros não iônicos, tal como acrilamida ou metacrilamida. Exemplos de monômeros aniônicos adequados incluem ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido 2-acrilamida-2-metilpropano sulfônico (AMPS) e misturas dos mesmos, bem como seus sais de metal alcalino e amônio solúveis ou dispersíveis em água correspondente. Os polímeros aniônicos de alto peso molecular usados nesta invenção também podem ser tanto polímeros de acrilamida hidrolisadas quanto copolímeros de acrilamida ou seus homólogos, tal como metacrilamida, com ácido acrílico ou suas homologias, tal como ácido metacrílico ou com tais monômeros de vinila como ácido maleico, ácido itacônico, ácido vinil sulfônico ou outros monômeros contendo sulfonato. Polímeros aniônicos podem conter grupos funcionais sulfonato ou fosfonato ou misturas dos mesmos e podem ser

preparados derivando polímeros ou copolímeros de poliacrilamida ou polimetacrilamida. Os flocculantes aniônicos de alto peso molecular mais preferidos são copolímeros de ácido acrílico/acrilamida e polímeros contendo sulfonato, tais como os preparados pela polimerização de tais monômeros como 2-acrilamida-2-metilpropano sulfonato, acrilamida metano sulfonato, acrilamida etano sulfonato e 2-hidróxi-3-acrilamida-propano sulfonato com acrilamida ou outro monômero de vinila não iônico. Quando usados aqui, os polímeros e copolímeros do monômero de vinila aniônico podem conter desde 1 mol por cento do monômero anionicamente carregado e, preferivelmente, pelo menos 10 mol por cento do monômero aniônico. Novamente, a escolha do uso de um polímero aniônico particular dependerá da carga de papel, carga, qualidade da água, grau do papel e semelhantes.

[0090] Embora a maioria dos programas de micropartícula funcionem bem somente com um flocculante catiônico de alto peso molecular, as sílicas coloidais ativadas da invenção também podem ser utilizadas com flocculantes solúveis em água de alto peso molecular com a adição de um coagulante catiônico.

[0091] Flocculantes não iônicos usados na invenção podem ser selecionados do grupo que consiste em poli(óxido de etileno) e poli(met)acrilamida. Além do anterior, pode ser vantajoso utilizar os então chamados polímeros solúveis em água anfóteros em certos casos. Estes polímeros carregam tanto uma carga catiônica quanto aniônica na mesma cadeia do polímero.

[0092] Os polímeros flocculantes de vinila não iônico, catiônico, aniônico, zwitteriônico e anfótero usados aqui geralmente terão um peso molecular de pelo menos 500.000 daltons e preferivelmente pesos moleculares de 1.000.000 daltons e superior. Flocculantes solúveis e/ou dispersíveis em água aqui usados podem ter um peso molecular de 5.000.000 ou superior, por exemplo, na faixa de 10 a 30 milhões ou superior. Os

polímeros adequados para a invenção podem ser completamente solúveis em água quando aplicados ao sistema ou podem ser ligeiramente ramificados (bidimensional) ou ligeiramente reticulados (tridimensional), desde que os polímeros sejam dispersíveis em água. O uso de polímeros que são completamente solúveis em água é preferido, mas polímeros dispersíveis, tais como os descritos em WO 97/16598, cuja descrição está aqui incorporada pela referência, podem ser empregados. Polímeros usados podem ser substancialmente retos tal como o termo é definido em Langley et. al., patente U.S. No. 4.753.710 cuja descrição está aqui incorporada pela referência para todos os propósitos. O limite superior para peso molecular é governado pela solubilidade ou dispersibilidade do produto resultante na carga de papel da fabricação de papel.

[0093] Amidos catiônicos ou anfóteros usados nos pedidos de patente desta invenção são geralmente descritos na patente U.S. No. 4.385.961, cuja descrição está aqui incorporada pela referência. Materiais de amido catiônico são geralmente selecionados do grupo que consiste em polímeros que ocorrem naturalmente com base nos carboidratos, tais como goma guar e amido. Acredita-se que os materiais de amido catiônico mais usados na prática desta invenção incluem materiais de amido derivados de trigo, batata e arroz. Estes materiais, por sua vez, podem reagir para substituir grupos amônio na cadeia principal de amido ou cationizar de acordo com o processo sugerido por Dondevne et al. em WO 96/30591, cuja descrição está aqui incorporada pela referência. No geral, amidos usados para esta invenção têm um grau de substituição (d.s.) de grupos amônio na molécula de amido entre cerca de 0,01 e 0,05. O d.s. é obtido reagindo o amido base tanto com cloreto de 3-cloro-2-hidroxipropil-trimetilamônio ou cloreto de 2,3-epoxipropil -trimetilamônio para obter o amido cationizado. Conforme será percebido, está além do escopo e propósito desta invenção descrever meios para cationizar materiais de amido e estes materiais de amido modificados são bem conhecidos e são

prontamente disponíveis de uma variedade de fontes comerciais.

[0094] Várias características da carga de papel celulósica, tais como pH, dureza, força iônica e demanda catiônica, podem afetar o desempenho de um flocculante em uma dada aplicação. A escolha do flocculante envolve consideração do tipo de carga, densidade de carga, peso molecular e tipo de monômeros e particularmente depende da química da água da carga de papel sendo tratada.

[0095] Outros aditivos podem ser carregados na carga de papel celulósica sem qualquer interferência substancial com a atividade da presente invenção e tais outros aditivos incluem, por exemplo, agentes de classificação, tais como alume e colofônia, agentes de controle de inclinação, extensores, biocidas e semelhantes. A carga de papel celulósica à qual o programa de auxiliar de retenção da invenção é adicionado também pode conter pigmentos e/ou cargas, tais como dióxido de titânio, carbonato de cálcio precipitado e/ou triturado ou outras cargas minerais ou orgânicas. É possível que a presente invenção possa ser combinada com outros programas de micropartícula assim chamados, tais como bentonita e caulim. Quando fabricantes de papel alteram graus ou polpas, é possível que, em certas situações, a combinação das sílicas coloidais ativadas da invenção com outras micropartículas possa ser prática e desejável.

[0096] As sílicas coloidais ativadas da invenção também podem ser usadas em combinação com um coagulante de acordo com os ensinamentos de Sofia et. al., patente U.S. No. 4.795.531, cuja descrição está aqui incorporada pela referência para todos os propósitos. Sofia preceitua um programa de micropartícula no qual uma micropartícula é utilizada na presença de um coagulante catiônico e um flocculante carregado de alto peso molecular.

[0097] Os materiais coagulantes catiônicos que podem encontrar uso neste aspecto da invenção incluem polialquilenopoliaminas solúveis em água

de baixo a médio peso molecular bem conhecidas comercialmente disponíveis incluindo as preparadas pela reação de um alquilenol poliamina com um haleto de alquila difuncional. Materiais deste tipo incluem polímeros de condensação preparados da reação de dicloreto de etileno e amônia, dicloreto de etileno, amônia e uma amina secundária, tais como dimetil amina, epícloridrina-dimetilamina, epícloridrina -dimetilamina-amônia, polietilenoiminas e semelhantes. Também usados serão polímeros e copolímeros de solução de baixo peso molecular de monômeros de vinila, tais como haletos de dialildimetilamônio, especialmente cloreto de dialildimetilamônio, dialquilaminoalquilacrilatos, dialquilaminoalquilacrilato quaternários e semelhantes onde 'alquila' deve designar um grupo tendo 1 a 4 e preferivelmente 1 a 2 átomos de carbono. Preferivelmente 'alquila' é metila. Estes monômeros são exemplificados por tais materiais como dimetilaminoetil acrilato, dimetilaminoetil metacrilato e seus sais de amônio quaternário solúveis em água. Em certos casos, amido catiônico pode ser empregado como o coagulante. Coagulantes inorgânicos, por exemplo, alume e cloreto de polialumínio, também podem ser usados nesta invenção. A taxa de uso de coagulantes inorgânicos é tipicamente de 0,05 a 2 por cento em peso com base no peso seco das fibras na carga de papel. O uso de um coagulante com as sílicas coloidais ativadas da invenção é opcional.

[0098] O método da invenção é aplicável a todos os graus e tipos de produtos de papel que contêm as cargas descritas aqui e adicionalmente aplicável para uso em todos os tipos de polpas incluindo, sem limitação, polpas químicas, incluindo polpas de sulfato e sulfito tanto de madeira dura quanto de madeira macia, polpas termomecânicas, polpas mecânicas e desfibradas.

[0099] A quantidade de qualquer carga mineral usada no processo de fabricação de papel, geralmente empregado em um estoque de fabricação de papel é de cerca de 10 a cerca de 30 partes em peso da carga por centenas de

partes em peso das fibras secas na carga de papel, mas a quantidade de tal carga pode, às vezes, ser desde cerca de 5 ou mesmo 0, partes em peso e até cerca de 40 ou mesmo 50 partes em peso, na mesma base.

[00100] Em um aspecto adicional, a invenção reside em um método para melhorar o desempenho de um programa de retenção e drenagem compreendendo uma sílica coloidal na produção de papel, compreendendo colocar a sílica coloidal em contato com um agente de ativação por um período de tempo suficiente para diminuir o valor S da sílica coloidal em pelo menos 10%, antes da adição da sílica coloidal a uma carga de papel para fabricação de papel.

[00101] Em uma modalidade deste aspecto da invenção, a sílica coloidal tem uma área de superfície específica de 500 m²/g a 1.100 m²/g e de 600 m²/g a 1.000 m²/g, um valor S de 20 a 50 % e de 25 a 45 % e um teor de sólidos de até 20 % em peso e de 8 a 15 % em peso.

[00102] Em uma modalidade deste aspecto da invenção, o tempo de contato é em uma faixa de cerca de 1 minuto a cerca de 7 dias, tais como de cerca de 2 minutos a cerca de 5 dias, de cerca de 3 minutos a cerca de 3 dia, de cerca de 5 minutos a cerca de 24 horas, de cerca de 10 minutos a cerca de 12 horas, de cerca de 15 minutos a cerca de 8 horas, de cerca de 20 minutos a cerca de 4 horas, de cerca de 25 minutos a cerca de 3 horas ou de cerca de 30 minutos a cerca de 150 minutos.

[00103] Em uma modalidade deste aspecto da invenção, a etapa de contato pode ser realizada a uma temperatura de cerca de 10 °C a cerca de 60 °C, tais como de cerca de 20 °C a cerca de 50 °C ou de cerca de 20 °C a cerca de 30 °C ou a temperatura ambiente.

[00104] O agente de ativação e a quantidade do mesmo, os programas de retenção e drenagem e o processo de fabricação de papel são conforme descrito anteriormente.

[00105] Os seguintes exemplos são destinados a ilustrar a invenção e

não devem ser considerados como uma limitação do mesmo.

EXEMPLOS

Exemplos 1 e 2

[00106] Sílicas coloidais ativadas #1 e #2 foram preparadas adicionando 4,36 g de 15% de ácido sulfúrico em 100 g de sílica coloidal (N8699, disponível da Nalco Chemical Company) para disponibilizar uma mistura tendo um valor de pH de 9,0 e então envelhecendo a mistura a temperatura ambiente por 30 e 60 minutos, respectivamente. Amostras das sílicas coloidais ativadas #1 e #2 foram analisadas e os resultados são mostrados na tabela 1 a seguir. Para comparação, os resultados para Sílica coloidal 32K (um sol de sílica modificado por alumínio, disponível da EKA Nobel, AB) e Sílica coloidal N8699 também são listados.

Tabela 1

Ex. N°.			1	2
Sílica coloidal	32K	N8699	#1	#2
Área de superfície, m ² /g	633	780	/	/
pH	9,49	10,77	9,00	9,00
% de SiO ₂	8,48	14,90	14,2	14,2
Valor S, %	24,1	35,4	20,4	16,7

[00107] Desempenho de retenção destas sílicas coloidais foi avaliado em DFR-05, disponível da GB Co., Alemanha como se segue. Um material para papéis de cultura que consiste em, com base na polpa, 20 wt de fibra longa, 60 wt de fibra curta e 20 wt de fibra de polpa química-mecânica foi diluído com água branca para formar uma carga de papel tendo uma consistência de cerca de 1, um valor de pH de 7.84, uma condutividade de 1.270 µs/cm e um lixo aniônico de 123,2 µeq/L. À carga de papel foi adicionado com 30 % em peso, calculado como peso seco em peso de fibras secas, de carbonato de cálcio precipitado como carga. À carga de papel também foram adicionados com um catiônico amido (Cato305 da National Amido) em uma quantidade de 10 kg/ton, uma poliacrilamida catiônica (cPAM) (N61067 da Nalco Chemical Company) em uma quantidade de 0,125kg (peso seco efetivo)/ton e a sílica coloidal individual em uma

quantidade especificada. Todas as dadas dosagens dos aditivos neste e nos seguintes exemplos são calculadas como secas em fibras secas e cargas opcionais. A sequência de adição foi como se segue:

Tempo da sequência (sec)	Ação
0	Adicionar carga de papel
5	Adicionar amido catiônico
10	Adicionar carga
20	Adicionar cPAM
25	Adicionar sílica coloidal

[00108] Os resultados são mostrados na tabela 2 a seguir.

Tabela 2

Quantidade de sílica coloidal (ppm por ativo)	Primeira retenção da cinza da passagem (FPAR) (%)			
	32K	N8699	#1	#2
0	33,6	33,6	33,6	33,6
250	41,4	39,1	39,8	43,2
500	50,1	48,3	49,7	54,9
750	58,3	55,5	55,6	66,5

[00109] A partir dos dados na tabela 2 pode-se ver que as sílicas coloidais ativadas dos exemplos 1 e 2 apresentam melhor desempenho em termos de FPAR sobre uma sílica coloidal não ativada. Em particular, a sílica coloidal ativada do exemplo 2 apresenta desempenho significativamente melhorado em termos de FPAR sobre uma sílica coloidal não ativada, até mesmo da sílica coloidal modificada por alumínio.

Exemplos 3 e 4

[00110] Sílicas coloidais ativadas #3 e #4 foram preparadas adicionando 4,36 g de 14,83% de ácido sulfúrico diluído em 100 g de sílica coloidal (N8699, disponível da Nalco Chemical Company) para disponibilizar uma mistura tendo um valor de pH de 9,04 e então envelhecendo a mistura a temperatura ambiente por 39 e 43 minutos, respectivamente. O sumário das sílicas coloidais ativadas #3 e #4 são mostrados na tabela 3 a seguir. Para comparação, o sumário da Sílica coloidal NP580 (um sol de sílica, disponível da EKA Nobel, AB) e Sílica coloidal N8699 também são dados na tabela 3.

Tabela 3

Ex. N°.			3	4
Sílica coloidal	NP580	N8699	#3	#4

Área de superfície específica, m ² /g	1090	780	/	/
pH	10,84	10,69	9,04	9,04
% de SiO ₂	15,35	14,73	14,08	14,08
Valor S	35,1	32,9	17,2	15,9

[00111] Desempenho de retenção destas sílicas coloidais foi avaliado em DFR-05, disponível da GB Co., Alemanha como se segue. Um material para papéis de cultura que consiste em, com base na polpa, 20 wt de fibra longa e 80 wt de fibra curta foi diluído com água de torneira para formar uma carga de papel tendo uma consistência de cerca de 1, um valor de pH de 6,62, uma condutividade de 463 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e um lixo aniônico de 58,1 $\mu\text{eq}/\text{L}$. À carga de papel foi adicionado com 15 % em peso, calculado como peso seco em peso de fibras secas, de carbonado de cálcio triturado como carga. À carga de papel também foram adicionados com um amido catiônico (Cato305 da National Amido) em uma quantidade de 10 kg/ton, um cPAM (N61067 da Nalco Chemical Company) em uma quantidade de 0,07 kg (peso seco efetivo)/ton e a sílica coloidal individual em uma quantidade especificada. A sequência de adição foi como se segue:

Tempo da sequência (sec)	Ação
0	Adicionar carga de papel
5	Adicionar amido catiônico
10	Adicionar carga
20	Adicionar cPAM
25	Adicionar sílica coloidal

[00112] Os resultados são mostrados na tabela 4 a seguir.

Quantidade de sílica coloidal (ppm por ativo)	Retenção de cinza de primeira passagem (%)			
	NP580	N8699	#3	#4
0	46,5	46,5	46,5	46,5
250	53,5	55	56,4	56,8
500	59,1	57,4	63,1	63,4

[00113] A partir dos dados na tabela 4 pode-se ver que as sílicas coloidais ativadas dos exemplos 3 e 4 apresentam melhor desempenho em termos de FPAR sobre uma sílica coloidal não ativada e o comercial produto, NP580.

Exemplo 5

[00114] Sílicas coloidais ativadas #5 e #6 foram preparadas adicionando 18,77 g de 5% de ácido sulfúrico diluído em 100 g de sílica

coloidal tendo um teor de SiO_2 de 14,88% (N8699, disponível da Nalco Chemical Company) para disponibilizar uma mistura tendo um valor de pH de 9,00 e então envelhecendo a mistura a temperatura ambiente por 60 e 120 minutos, respectivamente. Amostras das sílicas coloidais ativadas #5 e #6 foram medidas com relação aos seus valores S e os resultados são mostrados na tabela 5 a seguir.

Tabela 5

N8699 (14.88%)--5.0% H_2SO_4 a pH=9.00		
Sílica coloidal	Tempo de ativação (minutos)	Valor S (%)
N8699	0	36,2
#5	60	26,9
#6	120	21,3

Exemplo 6

[00115] Sílicas coloidais ativadas #7 e #8 foram preparadas adicionando 4,95 g de 14,70% de ácido sulfúrico diluído em 100 g de sílica coloidal tendo um teor de SiO_2 de 14,61% (N8699, disponível da Nalco Chemical Company) para disponibilizar uma mistura tendo um valor de pH de 8,79 e então envelhecendo a mistura a temperatura ambiente por 20 e 28 minutos, respectivamente. Amostras das sílicas coloidais ativadas #7 e #8 foram medidas com relação aos seus valores S e os resultados são mostrados na tabela 6 a seguir.

[00116] Similarmente, sílicas coloidais ativadas #9 e #10 foram preparadas adicionando 4,62 g de 14,70% de ácido sulfúrico diluído em 100 g de sílica coloidal tendo um teor de SiO_2 de 14,61% (N8699, disponível da Nalco Chemical Company) para disponibilizar uma mistura tendo um valor de pH de 9,01 e então envelhecendo a mistura a temperatura ambiente por 30 e 35 minutos, respectivamente. Amostras das sílicas coloidais ativadas #9 e #10 foram medidas com relação aos seus valores S e os resultados também são mostrados na tabela 6 a seguir.

[00117] Similarmente, sílicas coloidais ativadas #11 e #12 foram preparadas adicionando 4,27 g de 14,70% de ácido sulfúrico diluído em 100 g

de sílica coloidal tendo um teor de SiO_2 de 14,61% (N8699, disponível da Nalco Chemical Company) para disponibilizar uma mistura tendo um valor de pH de 9,21 e então envelhecendo a mistura a temperatura ambiente por 60 e 90 minutos, respectivamente. Amostras das sílicas coloidais ativadas #11 e #12 foram medidas com relação aos seus valores S e os resultados também são mostrados na tabela 6 a seguir.

Tabela 6

Sílica coloidal	Tempo de ativação (minutos)	Valor S (%)
N8699	0	32,9
N8699 (14.61%) - 14.70% H_2SO_4 a pH 8.79		
#7	20	16,4
#8	28	11,9
N8699 (14.61%) - 14.70% H_2SO_4 a pH 9.01		
#9	30	17,7
#10	35	13,0
N8699 (14.61%) - 14.70% H_2SO_4 a pH 9.21		
#11	60	18,7
#12	90	13,8

Exemplo 7

[00118] Sílicas coloidais ativadas #13 a #16 foram preparadas adicionando 4,33 g de 14,70% de ácido sulfúrico diluído em 100 g de sílica coloidal tendo um teor de SiO_2 de 14,61% (N8699, disponível da Nalco Chemical Company) para disponibilizar uma mistura tendo um valor de pH de 9,20 e uma condutividade de 13,52 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e então envelhecendo a mistura a temperatura ambiente por 30, 45, 60 e 75 minutos, respectivamente. Amostras das sílicas coloidais ativadas #13 a #16 foram medidas com relação aos seus valores S e os resultados são mostrados na tabela 7 a seguir.

[00119] Além do mais, sílicas coloidais ativadas #17 a #19 foram preparadas adicionando 4,30 g de 14,70% de ácido sulfúrico diluído em 100 g de sílica coloidal tendo um teor de SiO_2 de 14,61 % (N8699, disponível da Nalco Chemical Company) para disponibilizar uma mistura tendo um valor de pH de 9,20, ajustando a condutividade da mistura com solução de cloreto de sódio aquosa saturada a 14,18 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e então envelhecendo a mistura a temperatura ambiente por 30, 45 e 60 minutos, respectivamente. Amostras das

sílicas coloidais ativadas #17 a #19 foram medidas com relação aos seus valores S e os resultados também são mostrados na tabela 7 a seguir.

[00120] Além do mais, sílicas coloidais ativadas #20 a #23 foram preparadas adicionando 4,30 g de 14,70% de ácido sulfúrico diluído em 100 g de sílica coloidal tendo um teor de SiO₂ de 14,61 % (N8699, disponível da Nalco Chemical Company) para disponibilizar uma mistura tendo um valor de pH de 9,20, ajustando a condutividade da mistura com solução de cloreto de sódio aquosa saturada a 14,64 μ S/cm e então envelhecendo a mistura a temperatura ambiente por 20, 30, 45 e 52 minutos, respectivamente. Amostras das sílicas coloidais ativadas #20 a #23 foram medidas com relação aos seus valores S e os resultados também são mostrados na tabela 7 a seguir.

Tabela 7

Sílica coloidal	Tempo de ativação (minutos)	Valor S (%)
N8699	0	32,9
N8699 (14.61%) - 14.70 H ₂ SO ₄ a pH 9,2, solução de NaCl saturada para uma condutividade de 13,52 ms/cm		
#13	30	24,6
#14	45	21,7
#15	60	19,0
#16	75	16,6
N8699 (14.61%) - 14.70% H ₂ SO ₄ a pH 9,2, solução de NaCl saturada para uma condutividade de 14,18 ms/cm		
#17	30	23,3
#18	45	19,8
#19	60	17,4
N8699 (14.61%) - 14.70% H ₂ SO ₄ a pH 9,2, solução de NaCl saturada para uma condutividade de 14,64 ms/cm		
#20	20	25,2
#21	30	22,3
#22	45	18,5
#23	52	17,3

Exemplo 8

[00121] Sílicas coloidais ativadas #24 e #25 foram preparadas adicionando 1,70 g de ácido cítrico em 100 g de sílica coloidal tendo um teor de SiO₂ de 14,88% (N8699, disponível da Nalco Chemical Company) para disponibilizar uma mistura tendo um valor de pH de 9,00 e então envelhecendo a mistura a temperatura ambiente por 60 e 90 minutos, respectivamente. Amostras das sílicas coloidais ativadas #24 e #25 foram medidas com relação aos seus valores S e os resultados são mostrados na

tabela 8 a seguir.

Tabela 8

N8699 (14.88%) - Ácido cítrico pH 9.00		
Sílica coloidal	Tempo de ativação (minutos)	Valor S (%)
N8699	0	34,4
#24	60	20,3
#25	90	16,5

Exemplo 9

[00122] Sílicas coloidais ativadas #26 e #27 foram preparadas adicionando 13,12 g de 10 % solução de cloreto de sódio aquosa em 100 g de sílica coloidal tendo um teor de SiO_2 de 14,88% e uma condutividade de 6,47 ms/cm (N8699, disponível da Nalco Chemical Company) para disponibilizar uma mistura tendo uma condutividade de 19,13 ms/cm e então envelhecendo a mistura a temperatura ambiente por 90 e 150 minutos, respectivamente. Amostras das sílicas coloidais ativadas #26 e #27 foram medidas com relação aos seus valores S e os resultados são mostrados na tabela 9 a seguir.

Tabela 9

N8699 (14.88%) -10 % de solução de cloreto de sódio para uma condutividade de 19,1		
Sílica coloidal	Tempo de ativação (minutos)	Valor S (%)
N8699	0	34,4
#26	90	22,7
#27	150	19,7

Exemplo 10

[00123] Sílicas coloidais ativadas #28 e #29 foram preparadas adicionando 1,5 g de bicarbonato de sódio em 100 g de sílica coloidal tendo um teor de SiO_2 de 14,88%, um valor de pH de 10,63 e uma condutividade de 6,47 ms/cm (N8699, disponível da Nalco Chemical Company) para disponibilizar uma mistura tendo um valor de pH de 10,26 e uma condutividade de 12,54 ms/cm e então envelhecendo a mistura a temperatura ambiente por 90 e 150 minutos, respectivamente. Amostras das sílicas coloidais ativadas #28 e #29 foram medidas com relação aos seus valores S e os resultados são mostrados na tabela 10 a seguir.

Tabela 10

N8699 (14.88%) - Bicarbonato de sódio para pH 10,26 e uma condutividade de 12,54 ms/cm		
Sílica coloidal	Tempo de ativação (minutos)	Valor S (%)
N8699	0	34,4
#28	90	25,2
#29	150	21,2

Exemplo 11

[00124] Sílicas coloidais ativadas #30 e #31 foram preparadas adicionando 18,13 g de 10 % de solução de cloreto de potássio aquosa em 100 g de sílica coloidal tendo um teor de SiO₂ de 14,38% e uma condutividade de 5,72 ms/cm (N8699, disponível da Nalco Chemical Company) para disponibilizar uma mistura tendo uma condutividade de 17,51 ms/cm e então envelhecendo a mistura a temperatura ambiente por 90 e 150 minutos, respectivamente. Amostras das sílicas coloidais ativadas #30 e #31 foram medidas com relação aos seus valores S e os resultados são mostrados na tabela 11 a seguir.

Tabela 11

N8699 (14.88%) - 10 % de solução de cloreto de potássio para uma condutividade de 17,5		Valor S (%)
Sílica coloidal	Tempo de ativação (minutos)	
N8699	0	40,0
#30	90	25,6
#31	150	19,7

Exemplo 12

[00125] A 100 g de sílica coloidal tendo um teor de SiO₂ de 14,88% (N8699, disponível da Nalco Chemical Company) foram adicionados com 18,77 g de 5% de ácido sulfúrico diluído para disponibilizar uma mistura tendo um valor de pH de 9,00. A mistura foi então deixada envelhecer a temperatura ambiente e amostras foram retiradas em tempo especificado e medida com relação às suas viscosidades Brookfield. Os resultados são mostrados na tabela 12 a seguir.

Tabela 12

N8699 (14.88%) — 5% H ₂ SO ₄ a pH 9.00	
Tempo de ativação (minutos)	Viscosidade Brookfield (cps)
0	4,7
30	5,9
60	7,4

N8699 (14.88%) — 5% H ₂ SO ₄ a pH 9.00	
120	14,5
240	Geleificado

Exemplo 13

[00126] A 100 g de sílica coloidal tendo um teor de SiO₂ de 14,88% (N8699, disponível da Nalco Chemical Company) foram adicionados com 1,71 g de ácido cítrico para disponibilizar uma mistura tendo um valor de pH de 9,00. A mistura foi então envelhecida naturalmente a temperatura ambiente e amostras foram retiradas em tempo especificado e medidas com relação às suas viscosidades Brookfield. Os resultados são mostrados na tabela 13 a seguir.

Tabela 13

N8699 (14.88%) - Ácido cítrico a pH 9	
Tempo de ativação (minutos)	Viscosidade Brookfield (cps)
0	6,4
30	11,3
60	34,9
90	966,0
120	Geleificado

Exemplo 14

[00127] 100 g de sílica coloidal tendo um teor de SiO₂ de 14,88% (N8699, disponível da Nalco Chemical Company) foram misturados com 1,5 g de bicarbonato de sódio para disponibilizar uma mistura tendo um valor de pH de 10,26. A mistura foi então envelhecida naturalmente a temperatura ambiente e amostras foram retiradas em tempo especificado e medidas com relação às suas viscosidades Brookfield. Os resultados são mostrados na tabela 14 a seguir.

Tabela 14

N8699 (14.88%) - Bicarbonato de sódio a pH 10,26	
Tempo de ativação (minutos)	Viscosidade Brookfield
0	5,9
30	7,0
60	10,9
90	24,3
120	112,4
150	>1000

Exemplo 15

[00128] 100 g de sílica coloidal tendo um teor de SiO₂ de 14,88% e

uma condutividade de 6,47 ms/cm (N8699, disponível da Nalco Chemical Company) foram misturados com 13,12 g de 10 % de solução de cloreto de sódio aquosa para disponibilizar uma mistura tendo uma condutividade de 19,13 ms/cm. A mistura foi então envelhecida naturalmente a temperatura ambiente e amostras foram retiradas em tempo especificado e medidas com relação às suas viscosidades Brookfield. Os resultados são mostrados na tabela 15 a seguir.

Tabela 15

N8699 (14.88%) - 10% Solução de cloreto de sódio para uma condutividade de 19,13	
Tempo de ativação (minutos)	Viscosidade Brookfield (cps)
0	6,0
30	8,0
60	9,9
90	12,0
120	18,7
150	34,1
180	98,6

Exemplo 16

[00129] 100 g de sílica coloidal tendo um teor de SiO_2 de 9,74% e foram misturados com 4,25 g de 15% de ácido sulfúrico para disponibilizar uma mistura tendo um valor de pH de 8,00. A mistura foi então envelhecida naturalmente a temperatura ambiente e amostras foram retiradas em tempo especificado e medidas com relação às suas viscosidades Brookfield e valores S. Os resultados são mostrados na tabela 16 a seguir.

Tabela 16

Sílica coloidal (9.74%) - 15% H_2SO_4 a pH 8,00		
Tempo de ativação (minutos)	Viscosidade Brookfield (cps)	Valor S
0	2,77	-
10	4,04	-
20	5,26	-
30	6,67	-
40	8,80	-
50	11,1	16,9
60	14,8	16,0
70	22,1	15,5
79	31,6	14,7

Exemplo 17

[00130] 100 g de sílica coloidal tendo um teor de SiO_2 de 7.31% e foram misturados com 4,06 g de 15% de ácido sulfúrico para disponibilizar

uma mistura tendo um valor de pH de 5,80. A mistura foi então envelhecida naturalmente a temperatura ambiente e amostras foram retiradas em tempo especificado e medidas com relação às suas viscosidades Brookfield e valores S. Os resultados são mostrados na tabela 17 a seguir.

Tabela 17

Sílica coloidal (7.31%) - 15% H ₂ SO ₄ a pH 5.80		
Tempo de ativação (minutos))	Viscosidade Brookfield (cps)	Valor S
0	2,08	-
5	2,50	-
8	3,00	-
9	3,30	20,5
10	3,67	-
11	4,08	-
13	5,00	16,0
15	7,00	-
16	10,0	-
19	20,0	11,9
20	50,0	

Exemplo 18

[00131] 100 g de sílica coloidal modificada com Al tendo um teor de SiO₂ de 8,15% (32K, disponível da EKA Nobel, AB) foram misturados com 10,87 g de 15% de ácido sulfúrico para disponibilizar uma mistura tendo um valor de pH de 1,40. A mistura foi então envelhecida naturalmente a temperatura ambiente e amostras foram retiradas em tempo especificado e medidas com relação às suas viscosidades Brookfield. Os resultados são mostrados na tabela 18 a seguir.

Tabela 18

32K (8.15%) - 15% H ₂ SO ₄ a pH 1.40	
Tempo de ativação (Dias)	Viscosidade Brookfield (cps)
0	4,09
2	8,38
6	Geleificado

Exemplo 19

[00132] 100 g de sílica coloidal tendo um teor de SiO₂ de 14,85% (N8699, disponível da Nalco Chemical Company) foram misturados com 4,60 g de 14,7% de ácido sulfúrico para disponibilizar uma mistura tendo um valor de pH de 9,00. A mistura foi dividida em três porções e as três porções foram então envelhecidas naturalmente a 5°C, 20°C e 35°C, respectivamente.

Amostras foram retiradas em tempo especificado e medidas com relação às suas viscosidades Brookfield. Os resultados são mostrados na tabela 19 a seguir.

Tabela 19

N8699 (14.85%) — 15% H ₂ SO ₄ a pH 9.00			
Tempo de ativação (minutos)	Viscosidade Brookfield (cps)		
	Ativação @5°C	Ativação @20°C	Ativação @35°C
0	4,07	4,07	4,07
20	12,80	12,40	28,59
25	14,45	44,30	72,08
26	14,80	51,00	115,98
27	15,15	61,70	143,97
28	15,55	73,80	213,95
32	17,20	95,60	887,81

Exemplos 20 e 21

[00133] Exemplos 20 e 21 foram conduzidos pelo aparelho conforme mostrado na figura 3. Sílicas coloidais ativadas #1 e #2 foram preparadas adicionando 13 kg de 50% de ácido sulfúrico em uma tonelada de sílica coloidal (N8699, disponível da Nalco Chemical Company) para disponibilizar uma mistura tendo um valor de pH de 9,0 e então envelhecendo a mistura a temperatura ambiente por 30 e 60 minutos, respectivamente. Amostras das sílicas coloidais ativadas #1 e #2 foram analisadas e os resultados são mostrados na tabela 1 a seguir. Para comparação, os resultados para Sílica coloidal 32K (um sol de sílica modificado por alumínio, disponível da EKA Nobel, AB) e Sílica coloidal N8699 também são listados.

Tabela 20

Ex. N°.			20	21
Sílica coloidal	32KN8699		#1	#2
Área de superfície específica, m ² /g	633780		/	/
pH	9,49	10,77	9,00	9,00
SiO ₂ %	8,48	14,90	14,2	14,2
Valor S, %	24,1	35,4	20,4	16,7

[00134] Desempenho de retenção destas sílicas coloidais foi avaliado em DFR-05, disponível da GB Co., Alemanha como se segue. Um material para papéis de cultura que consiste em, com base na polpa, 20 wt de fibra longa, 60 wt de fibra curta e 20 wt de fibra de polpa química-mecânica foi diluído com água branca para formar uma carga de papel tendo uma

consistência de cerca de 1, um valor de pH de 7,84, uma condutividade de 1.270 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e um lixo aniônico de 123,2 $\mu\text{eq}/\text{L}$. À carga de papel foi adicionado com 30 % em peso, calculado como peso seco em peso de fibras secas, de carbonato de cálcio precipitado como carga. À carga de papel também foram adicionados com um amido catiônico (Cato305 da National Amido) em uma quantidade de 10 kg/ton, uma poliacrilamida catiônica (cPAM) (N61067 da Nalco Chemical Company) em uma quantidade de 0,125 kg (peso seco efetivo)/ton e a sílica coloidal individual em uma quantidade especificada. Todas as dadas dosagens dos aditivos neste e nos seguintes exemplos são calculadas como secas em fibras secas e cargas opcionais. A sequência de adição foi como se segue:

Tempo da sequência (sec)	Ação
0	Adicionar carga de papel
5	Adicionar amido catiônico
10	Adicionar carga
20	Adicionar cPAM
25	Adicionar sílica coloidal

[00135] Os resultados são mostrados na tabela 21 a seguir.

Tabela 21

Quantidade de sílica coloidal (ppm por ativo)	Retenção de cinza de primeira passagem (%)			
	32K	N8699	#1	#2
0	33,6	33,6	33,6	33,6
250	41,4	39,1	39,8	43,2
500	50,1	48,3	49,7	54,9
750	58,3	55,5	55,6	66,5

[00136] A partir dos dados na tabela 21 pode-se ver que as sílicas coloidais ativadas dos exemplos 1 e 2 apresentam melhor desempenho em termos de FPAR sobre uma sílica coloidal não ativada. Em particular, a sílica coloidal ativada do exemplo 21 apresenta desempenho significativamente melhorado em termos de FPAR sobre uma sílica coloidal não ativada, até mesmo da sílica coloidal modificada por alumínio.

[00137] Embora a presente invenção tenha sido descrita e ilustrada pela referência às modalidades particulares, versados na técnica perceberão que a invenção se presta a variações não necessariamente ilustradas aqui. Por esta razão, então, referência deve ser feita somente às reivindicações em anexo

para propósitos de determinar o escopo verdadeiro da presente invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a produção de sílica coloidal ativada, compreendendo colocar uma matéria-prima de sílica coloidal em contato com um agente de ativação e converter a matéria-prima de sílica coloidal na sílica coloidal ativada, caracterizado pelo fato de que o agente de ativação é selecionado do grupo que consiste em ácido sulfúrico, ácido clorídrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido carbônico, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiônico, ácido butírico, ácido cítrico, ácido oxálico, ácido malônico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido benzoico, ácido benzeno sulfônico ácido, p-tolueno sulfônico, bicarbonato de sódio, bicarbonato de potássio, fosfato de monossódio, fosfato de monopotássio, fosfato de dissódio, fosfato de dipotássio, cloreto de sódio, cloreto de potássio, sulfato de sódio, sulfato de potássio, nitrato de sódio, nitrato de potássio, clorato de sódio e clorato de potássio e misturas dos mesmos, e o agente de ativação é usado em uma quantidade de maneira a disponibilizar uma mistura de reação de ativação tendo uma condutividade de 0,1 mS/cm a 100 mS/cm maior que a condutividade da matéria-prima de sílica coloidal.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a matéria-prima de sílica coloidal é não modificada ou modificada com alumínio, boro ou outros metais.

3. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que a sílica coloidal ativada tem um valor de pH de 0,5 a 11,0.

4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que a sílica coloidal ativada tem um valor de pH de 7,5 a 10,5.

5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que a sílica coloidal ativada tem um valor de pH de 0,5 a 3,5.

6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que a sílica coloidal ativada tem uma condutividade de 3 mS/cm a 50 mS/cm maior que a condutividade da matéria-prima de sílica coloidal.

7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que o contato durou por um período de tempo na faixa de 5 minutos a 12 horas.

8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que a matéria-prima de sílica coloidal tem uma área de superfície específica de 400 m²/g a 1100 m²/g, um valor S de 15 a 50 % e um teor de sólidos de 5 a 20% em peso.

9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que a sílica coloidal ativada tem um valor S de pelo menos 10% menor que o valor S da matéria-prima de sílica coloidal.

10. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que a sílica coloidal ativada tem uma vida em prateleira menor que 30 dias.

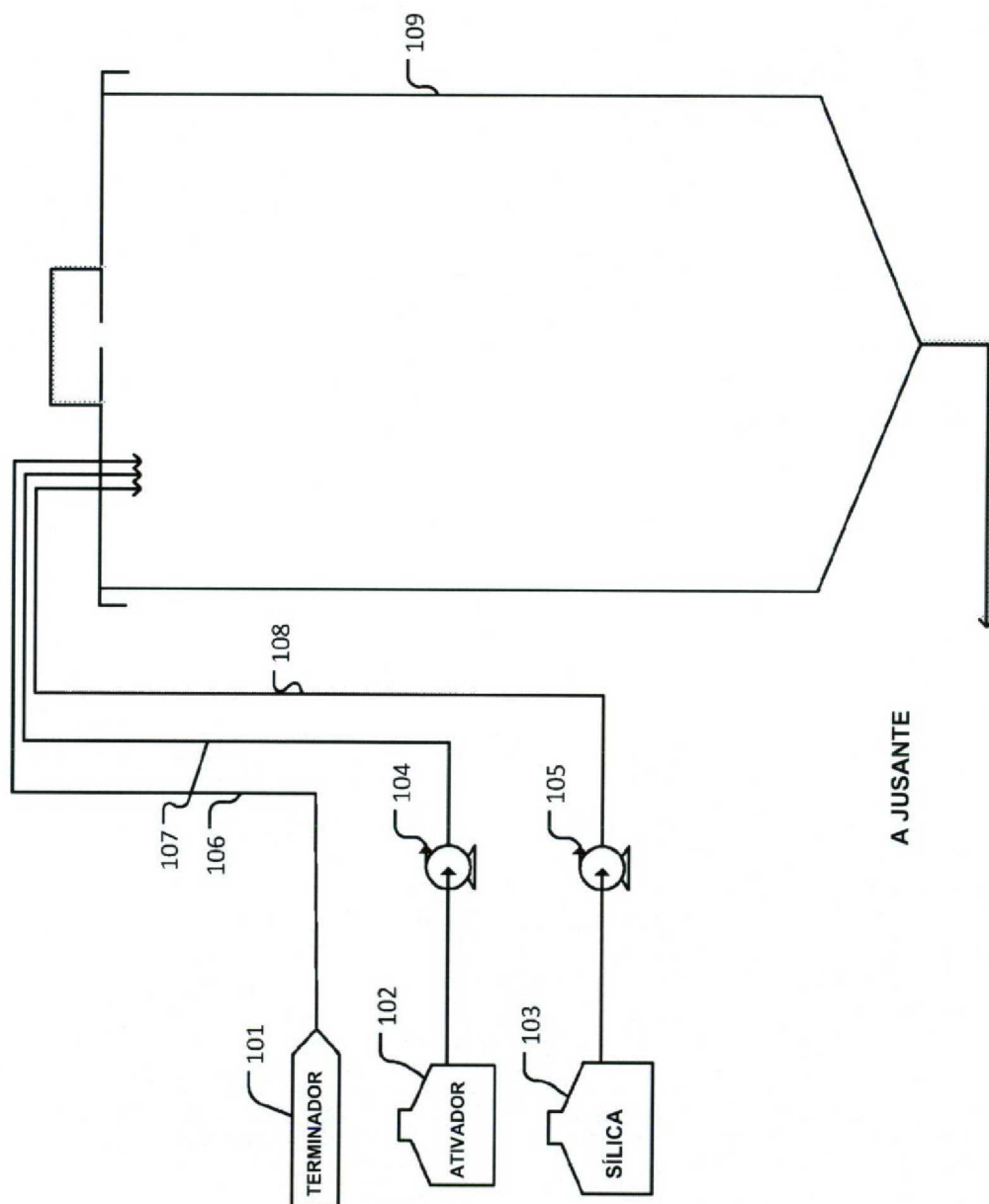


Fig. 1

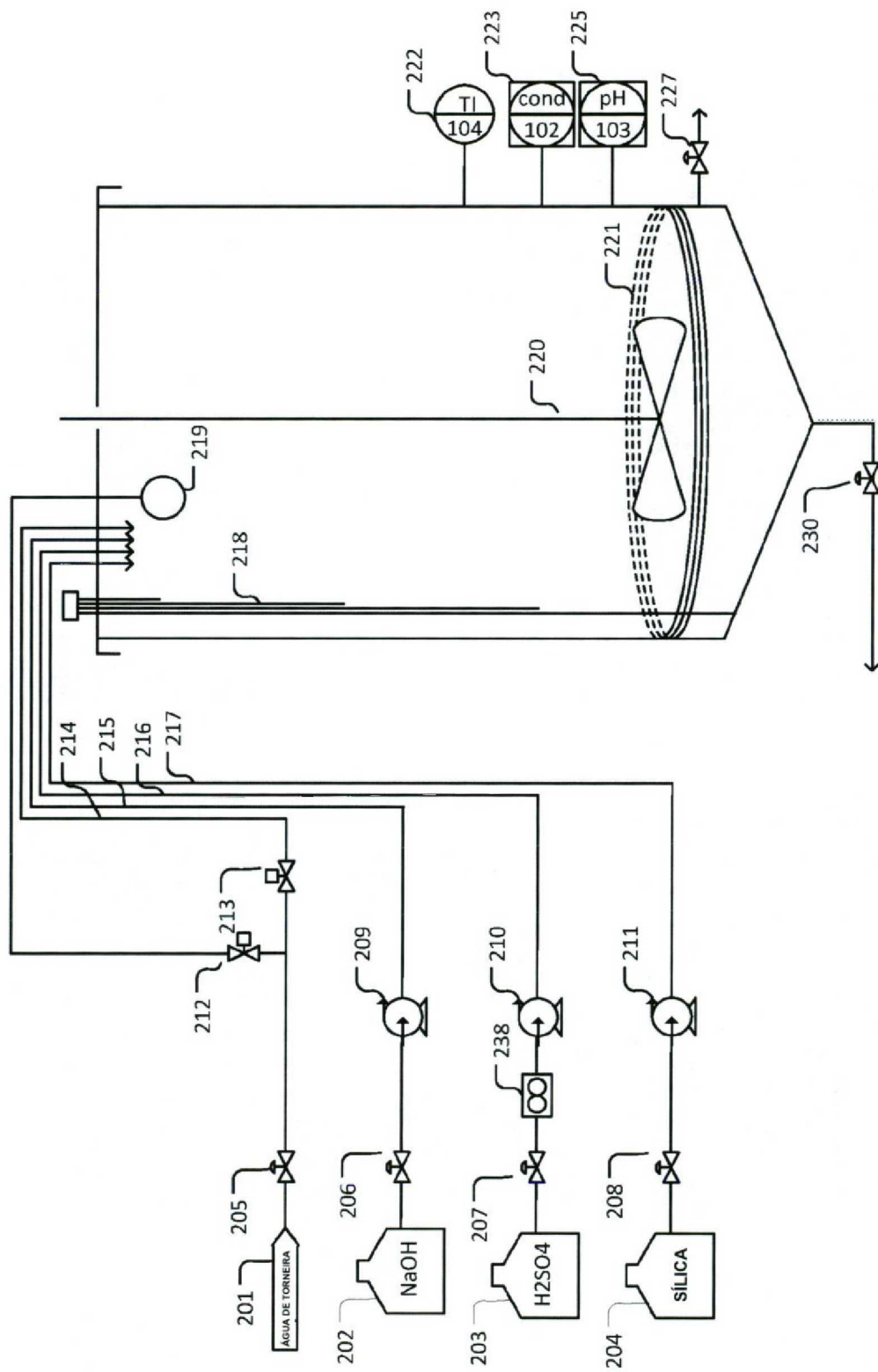


Fig. 2

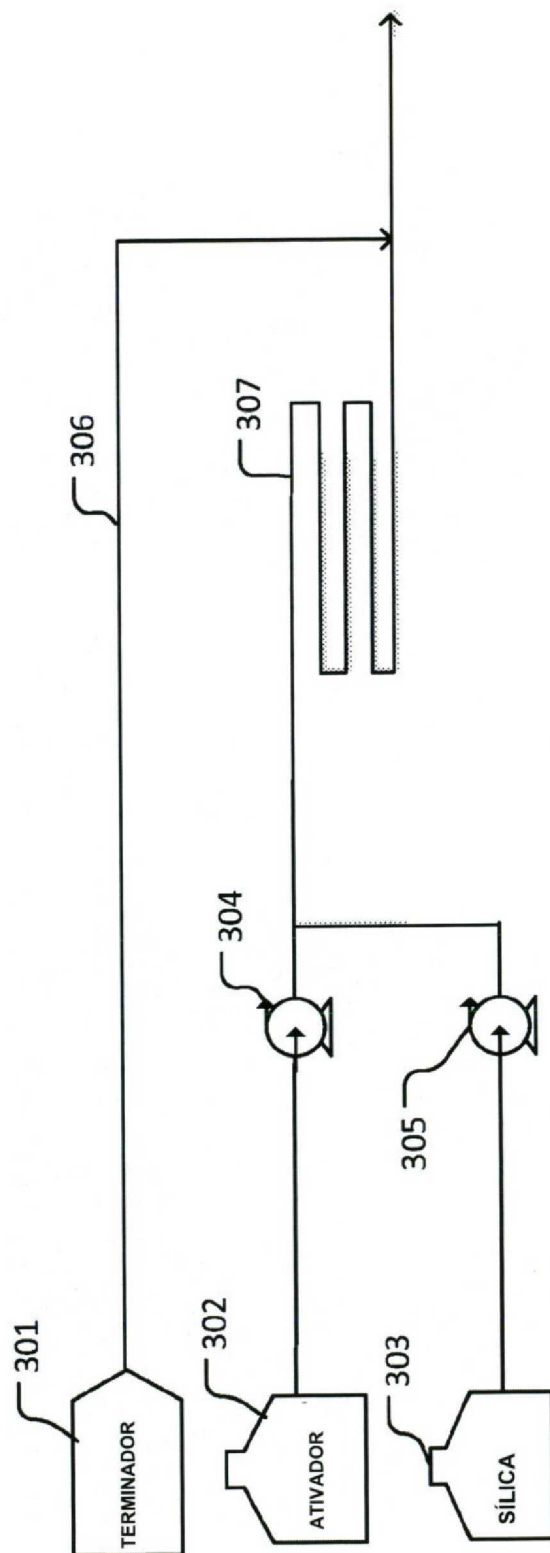


Fig. 3

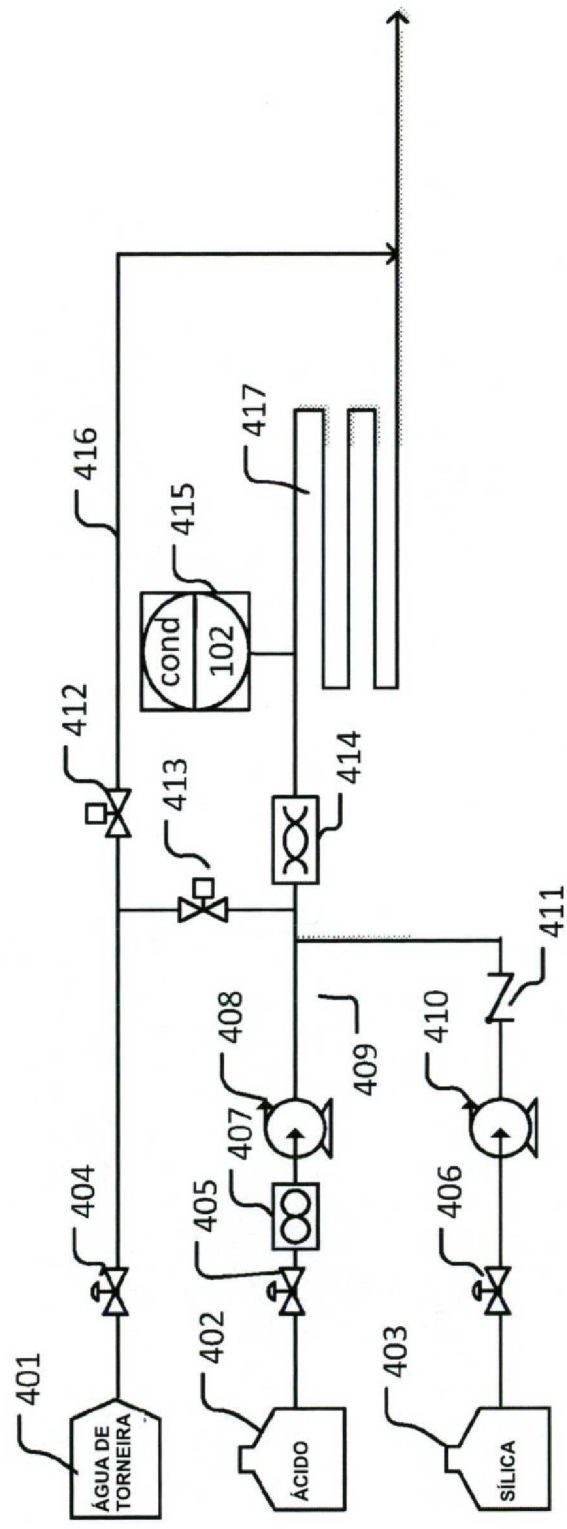


Fig. 4

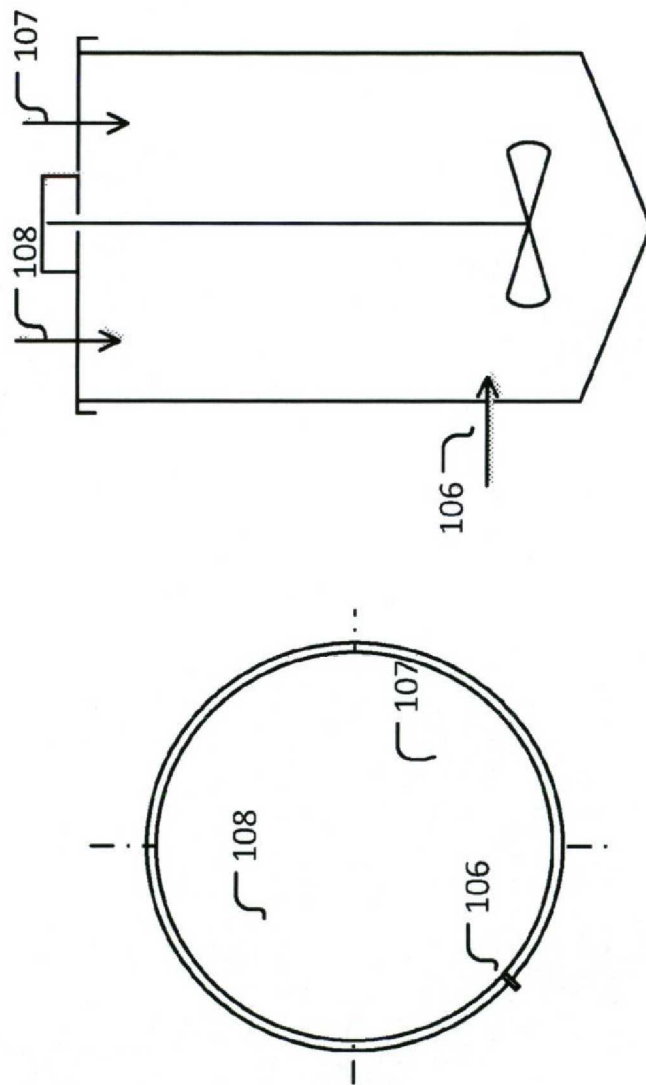


Fig. 5