

**ALTERNATIVAS PARA USO DO AMIDO NA FABRICAÇÃO DE PAPEL: 1.
EFEITO DO GRAU DE REFINO DA POLPA E DA DOSAGEM DO AMIDO**

Deusanilde J. Silva¹, Márcia B. Cardoso¹, Maria Luiza O. D'Almeida^{1*}

¹ Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, malu@ipt.br

RESUMO

Este estudo foca o uso do amido em papéis para fins sanitários. A avaliação dos resultados foi realizada em folhas de papéis manuais formadas em laboratório considerando parâmetros relacionados à maciez e à resistência do papel. Dessa forma, amostra de amido catiônico foi empregada com o objetivo de avaliar o seu efeito na resistência mecânica, medida pelo índice de tração, e no volume do papel, medido pelo volume específico aparente, tendo o material fibroso e as condições de adsorção constantes. As alternativas de processo consideradas nesta etapa do trabalho foram: (1) efeito do grau de refino, com e sem amido; e (2) o efeito da dosagem do amido. Com respeito à resistência do papel, o amido apresentou-se mais eficaz para as amostras com baixos níveis de refino. Por outro lado, maiores variações, devido à adição do amido, foram encontradas para níveis de refino mais elevados para o parâmetro volume específico aparente. Maiores incrementos percentuais para o parâmetro índice de tração e menores decréscimos percentuais para o parâmetro volume específico aparente com adição de amido para níveis de refino mais baixos permitem maior flexibilidade para o uso deste aditivo na fabricação de papéis para fins sanitários, considerando a dosagem usada neste estudo. Houve aumento do índice de tração e redução do volume específico aparente para os papéis confeccionados com amido para níveis de dosagens de zero, 1 e 3%. Para dosagens mais elevadas (6 e 9%), estes parâmetros tenderam a permanecer constantes.

PALAVRAS-CHAVE: Amido catiônico, Refino, Índice de tração, Volume específico aparente, Papéis para fins sanitários.

SUMMARY

This study focuses on the use of starch in tissue papers. Data evaluation was performed on laboratory hand sheets paper in parameters related to considering softness and paper strength. Thus, a sample of cationic starch was used in order to evaluate its effect on mechanical strength, as measured by tensile index, and the volume of paper, measured by the bulk, while the fibrous material and the conditions of adsorption were constants. The alternatives considered were: (a) effect of the degree of refine with and without starch, and (2) the effect of the starch dosage. With respect to paper resistance, the starch was more effective for samples with low levels of refining. Moreover, major changes due to addition of starch, were found to higher levels of refine for the apparent specific volume parameter. Larger percentage increases for the parameter tensile index and lower percentage decreases for the parameter apparent specific volume with the addition of starch were found at lower refining levels allow more flexibility for use of this additive in the manufacture of tissue papers, considering the dosage used in this study. There was an increased level of tensile index and reducing the apparent specific volume for the paper at starch dosage levels of zero, 1, and 3%. For higher dosages (6 and 9%), these parameters tended to remain constant.

KEYWORDS: Cationic starch, Refining, Tensile index, Bulk, Tissue papers.

INTRODUÇÃO

O amido é um biopolímero que consiste de unidades de anidroglicose unidas através de ligações glucosídicas α -D(1-4) [1, 2]. Na sua forma nativa, os amidos são compostos principalmente de dois tipos de polissacarídeos, amilose e amilopectina (Figura 1a e 1b, respectivamente). A amilose é um polímero linear que apresenta, aproximadamente, 200 a 2000 unidades de anidroglicose e peso molecular na faixa de 10.000 a 50.000 g/mol (Figura 1a). Por outro lado, a amilopectina é um polímero ramificado que apresenta, além de unidades de anidroglicose, unidas através de ligações glucosídicas α -D(1-4), ramificações periódicas no carbono C-6 (Figura 1b). Cada ramificação apresenta 20 a 30 unidades de anidroglicose, aproximadamente, e peso molecular da ordem de milhões. A proporção depende da origem do amido (milho, mandioca e outros). Na mandioca, por exemplo, esta razão é de \sim 4,8, sendo 83% de amilopectina e 17% de amilose e no milho a razão é de \sim 2,7, sendo 73% de amilopectina e 27% de amilose [3]. O amido é um produto biodegradável, de baixo custo e originário de fontes renováveis [4, 5].

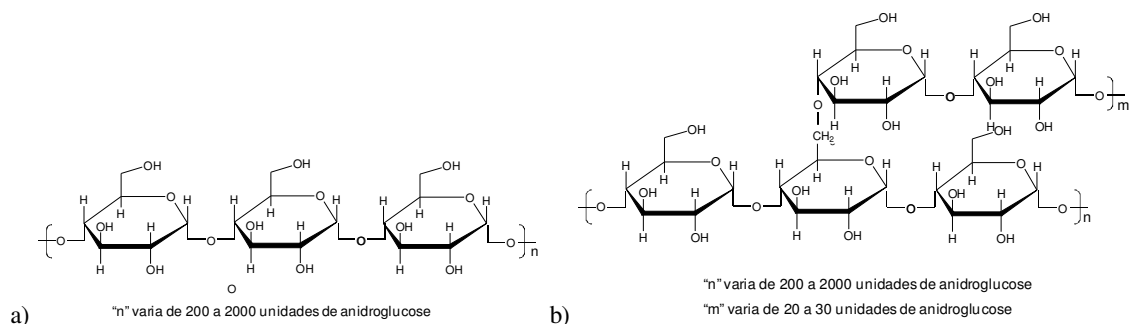


Figura 1. Esquema da estrutura da amilose (a) e da amilopectina (b).

Grupos catiônicos e/ou aniônicos podem ser adicionados ao amido nos seus sítios reativos para modificar sua densidade de carga e o seu balanço iônico quando em sistema aquoso [6]. Segundo Maurer e Kearney (1998), produtos customizados a base de amido com elevada densidade de carga e ampla faixa de peso molecular têm aplicação em formulações específicas de papéis.

A utilização do amido catiônico para aumentar a resistência do papel foi recentemente observada por Dang (2007). Este autor verificou aumento de 23,7% no índice de tração para a polpa livre de cloro elementar (ECF) com teor de grupos carboxílicos de 4,49 mmol/100g de polpa seca e de 13,7% de aumento para a polpa ECF com teor de grupos carboxílicos de 3,98 mmol/100g de polpa seca com a adição de 2% de amido catiônico [1]. Este autor também estudou o efeito da dosagem de amido na propriedade de índice de tração e verificou o mesmo comportamento para as duas polpas: o efeito mais significativo do amido foi encontrado para dosagens mais baixas (0, 0,25 e 0,5%), e o efeito menos significativo, tendendo a estabilidade, foi encontrado para dosagens mais elevadas (1 e 2%).

Na fabricação de papéis para fins sanitários é comum o uso do amido com a finalidade de aumentar nesses papéis a resistência à tração. Também é usual a aplicação de amido diretamente na pasta celulósica sem refino, uma vez que a refinação leva à diminuição do volume específico aparente do papel, propriedade associada à maciez no caso desses papéis.

Os papéis para fins sanitários, foco deste estudo, são formados com fibras vegetais entrelaçadas, virgens e/ou recicladas, apresentam baixa gramatura e podem conter substâncias químicas que conferem a ele bom andamento em máquina e/ou bom desempenho quando em uso. Duas de suas propriedades mais importantes são a maciez e a resistência à tração, sendo desejável que estes papéis tenham alta resistência e alta maciez. Métodos tradicionais para aumento da resistência do papel, como o refino da fibra e/ou a adição de produtos químicos específicos, por exemplo o amido,

normalmente resultam em perda de maciez, devido a um aumento das ligações interfibras. Assim é difícil promover o aumento da resistência desse tipo de papel sem ter perda da maciez e vice-versa. A perda de maciez é um efeito muito indesejado na fabricação de papéis para fins sanitários [7].

A maciez é uma propriedade de difícil medição [8], por ser sensorial. Está relacionada ao tato podendo ser subdividida em *maciez superficial* e *maciez volumétrica* [9-11]. A primeira é a sensação relacionada com a suave fricção dos dedos com a superfície do papel e a segunda é a percepção relacionada ao ato de amassar o papel entre os dedos. Esta última sensação está diretamente relacionada ao volume específico do papel, que é o inverso da densidade.

Na indústria, a avaliação da maciez consiste em análises sensoriais e no conhecimento dos parâmetros volume específico (obtido dividindo-se a espessura do papel por sua gramatura) e resistência à tração dos papéis. Neste último, a avaliação se apoia na correlação direta entre a maciez e o volume específico aparente e na correlação inversa entre maciez e a resistência à tração [9-11].

Há, também, vários estudos correlacionando maciez com propriedades específicas da fibra celulósica. Ruiz et al. (2010), propõe uma metodologia para avaliar o potencial de maciez de polpas celulósicas através de modelo desenvolvido a partir do conhecimento das características das fibras determinadas em analisador denominado MorFi. Os autores validaram o modelo com medições sensoriais, efetuadas com pessoas treinadas. Na correlação da maciez prevista com a maciez avaliada, foi alcançado $R^2 = 0,86$, considerado pelos autores suficiente para prever o potencial de maciez de determinada polpa.

Este trabalho é parte de uma pesquisa abrangente sobre diversas alternativas para o uso de amido e foca, especificamente, papéis sanitários e neles a aplicação de amido com a finalidade de aumentar a resistência à tração do papel comprometendo ao mínimo o seu volume específico. O volume específico está intimamente relacionado com a maciez volumétrica.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiais

Para realização deste trabalho foi utilizada polpa kraft branqueada de eucalipto comercial sem remoção de finos.

Amostra de amido comercial, com ionicidade positiva, devido à presença do grupo quaternário de amônia, e grau de substituição variando de 0,016 a 0,023, foi utilizada nos testes onde foi necessária a adição de amido.

Soluções de NaOH e de HCl grau analítico, ambas com concentração de 0,01N, foram utilizadas para ajuste de pH para $4,6 \pm 0,1$. Solução de NaCl, grau analítico, com concentração 1000 mM, foi utilizada para ajuste da força iônica para valor em torno de 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Métodos

Refino da polpa

Para o estudo do efeito de refino com e sem amido, a metodologia seguida foi a ISO 5264-2:2002. Os pontos de refino estudados foram zero, 2000, 4000 e 5000 rpm.

Preparo de solução de amido

100 mL de solução de amido com 1% de sólidos foram preparados a cada uso. Aproximadamente, 1,5 g do amido tal qual foram pesados e colocados em béquer com 60 mL de água destilada. A mistura amido e água foi submetida à forte agitação a 60 °C por 20 min, seguida de filtração através de algodão e transferida para balão volumétrico de 100 mL. A concentração de sólidos das amostras foi determinada através de balança com secagem por infravermelho. A partir desta solução com concentração conhecida, o volume necessário para dosagem de 1% de amido base fibra seca em estufa foi medido e adicionado à suspensão no teste de efeito de refino com e sem amido. Para o teste de

dosagem de amido foram medidos os volumes suficientes de solução para cada ponto de dosagem. Os pontos estudados foram 0, 1, 3, 6 e 9% de amido base fibra seca.

Formação de folha

Para todos os pontos da curva de refino, com e sem amido, e para o teste de dosagem foram pesados 30 g absolutamente seca de polpa celulósica, a qual foi desagregada em desagregador até o limite de 30.000 rpm a uma consistência de 1,5%. Após, a consistência foi ajustada para 0,5%. A quantidade de água adicionada para ajuste de consistência considerou as águas das soluções de soda e de ácido para ajuste de pH, a água da solução de NaCl e a água contida na solução de amido de acordo com a condições de teste estabelecida.

Após o ajuste de pH e de condutividade, o amido era dosado e o tempo mínimo aguardado para adsorção do amido sobre as fibras foi de 15 min sob agitação em misturador tipo REGMED. A norma ISO 5269-1:2005 foi seguida para a etapa de formação de folha. A resistência a drenagem da suspensão para cada teste foi realizada em duplicata de acordo com a norma ISO 5267-1:1999 com o aparelho Schopper Riegler. Folhas manuais foram confeccionada com gramatura média de 60 g/m² de acordo com o método ISO 536:1995. Para cada ponto, foram confeccionadas ao redor de 10 folhas para cada tratamento.

Parâmetros de avaliação

Os parâmetros avaliados e respectivos métodos seguidos foram o volume específico aparente (VEA), ISO 534:2005, Índice de tração (IT), ISO 1924-2:1994, e Resistência à drenagem medido pelo grau Schopper Riegler, ISO 5267-1:1999.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 mostra o efeito do grau de refino no índice de tração para papéis manuais de laboratório com e sem a presença de amido (eixo esquerdo) e o incremento percentual do índice de tração devido à adição do amido (eixo direito), para cada nível de refino. A Figura 3 mostra o efeito do grau de refino no volume específico aparente para papéis manuais de laboratório com e sem a presença de amido (eixo esquerdo) e o decréscimo percentual do volume específico aparente devido à adição do amido (eixo direito), para cada nível de refino. A Tabela 1 apresenta as variações obtidas com a adição de amido para cada nível de refino. Estas variações foram empregadas no cálculo do incremento percentual, no caso do índice de tração (Figura 2), e no cálculo do decréscimo percentual, no caso do volume específico (Figura 3), expresso em porcentagem em relação aos valores obtidos sem amido, em cada ponto de refino.

Como já era esperado, a ação do refino provoca a fibrilação das fibras [11, 12] aumentando a área de contato entre as mesmas na formação do papel e, conseqüentemente, o aumento da resistência do papel aqui medida pelo índice de tração (Figura 2, eixo esquerdo, sem amido). Por outro lado, este tratamento resultou na redução do volume específico aparente do papel formado devido ao maior colapsamento das fibras provocando aumento do número ligação interfibras com a ação do refino, resultando em um papel mais compacto (Figura 3, eixo esquerdo, sem amido).

Observando os gráficos das Figuras 2 e 3, sem adição de amido, verifica-se que o aumento da tração tende a chegar em um patamar, no caso de números de revoluções mais elevados, e o mesmo acontece com a diminuição do volume específico aparente. Ainda, em ambos os casos, pode-se verificar que o tratamento inicial de refino é determinante, pois é onde ocorre o maior aumento de tração e a maior redução de volume específico.

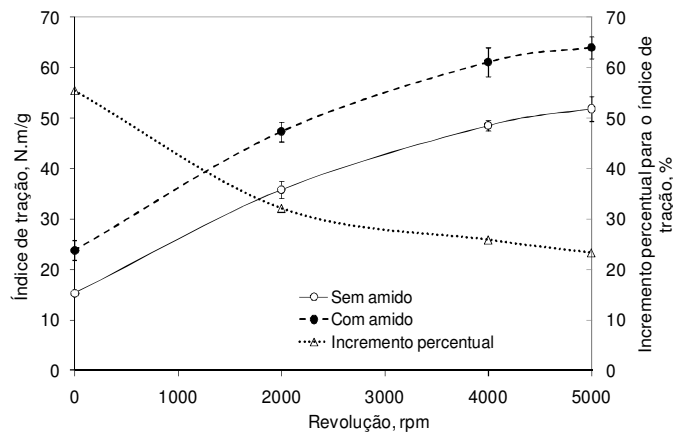


Figura 2. Efeito do grau de refino no índice de tração com e sem amido, eixo esquerdo, e incremento percentual para o índice de tração pela adição de amido, eixo direito.

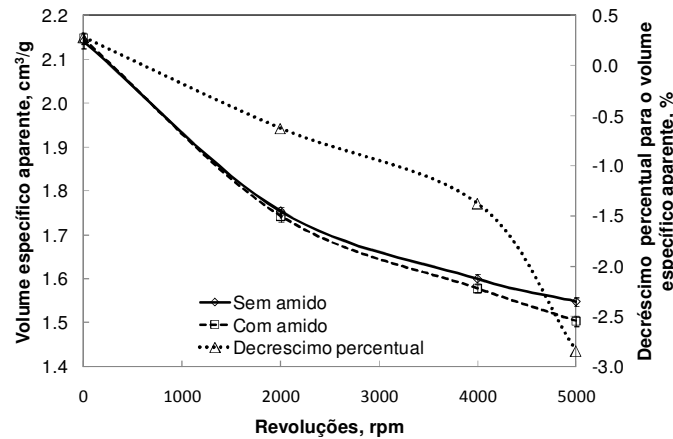


Figura 3. Efeito do grau de refino no volume específico aparente com e sem amido, eixo esquerdo, e decréscimo percentual para o volume específico aparente pela adição do amido.

A adição de amido apresentou, tanto para o índice de tração como para o volume específico aparente, curvas com comportamentos semelhantes aos das curvas sem o amido. As variações das curvas de refino com amido em relação as sem amido (Tabela 1) apresentaram, em valores absolutos, variações menores para os níveis de refino mais baixos e variações maiores para os níveis mais elevados. Quando se considera a variação percentual em relação aos valores da curva sem refino, observa-se diferenças percentuais maiores para o índice de tração nos níveis iniciais de refino e diferenças percentuais menores para o volume específico aparente, ou seja, a adição de amido tem ação mais significativa nos níveis iniciais de refino sem influência significativa no volume específico, o qual está relacionado à maciez.

A adição de amido aumenta o índice de tração, de modo diferente ao longo da curva de refinação. Houve tendência de redução da contribuição do amido para a propriedade de índice de tração, avaliada pelo incremento percentual, com a intensificação do tratamento mecânico de refino (Figura 2, eixo direito). Maiores contribuições do amido puderam ser verificadas para níveis de refino mais baixos, zero e 2000 rpm, correspondendo a, aproximadamente, 55 e 32% de incremento, respectivamente. Após o nível de refino correspondente à 2000 rpm, a contribuição do amido tende à estabilidade, apresentando incrementos percentuais ao redor de 25% para os níveis 4000 e 5000 rpm (Figura 2, eixo direito). Isto ocorre, provavelmente, pelo aumento da área superficial exposta pela

refinação, o que aumenta a capacidade de adsorção das fibras celulósicas.

Tabela 1. Variações dos parâmetros índice de tração e volume específico aparente obtidas com a adição de amido para cada nível de refino

Número de revoluções (rpm)	°SR S/A-C/A*	Variação no índice de tração (IT com amido – IT sem amido) (N.m/g)	Variação no volume específico aparente (VE com amido – VE sem amido) (cm ³ /g)
0	16.8/17.7	8.5	0.006
2000	20.3/21.4	11.5	-0.011
4000	25.3/25.8	12.6	-0.022
5000	28.1/28.3	12.1	-0.044

*S/A – sem amido e C/A – com amido

Considerando o parâmetro volume específico aparente, pode-se observar que o decréscimo deste parâmetro com a adição do amido para os níveis de refino adotados neste trabalho não foi elevada. Ao contrário do comportamento apresentado para o índice de tração, a contribuição do amido para o volume específico aparente se apresentou mais significativa para os níveis de refino mais elevados, conforme pode ser observado na curva de percentuais (Figura 3, eixo direito), onde para os níveis 4000 e 5000 rpm tem-se, respectivamente, -1,4 e de -2,8%.

Os resultados chegados mostram que o amido é uma alternativa favorável aos dois parâmetros quando se deseja produzir papéis para fins sanitários, pois, pode-se formar folhas de papéis mais resistentes, sem, contudo, reduzir o volume específico aparente. Este fato fica evidenciado quando se plota os resultados do índice de tração (IT) em função do volume específico aparente (VEA) para os quatro níveis de refino (Figura 4). Por exemplo, para um valor fixo de VEA 1,9 cm³/g, se pode aumentar em, aproximadamente, 37% o IT com a adição de 1% de amido, que foi a dosagem usada neste estudo.

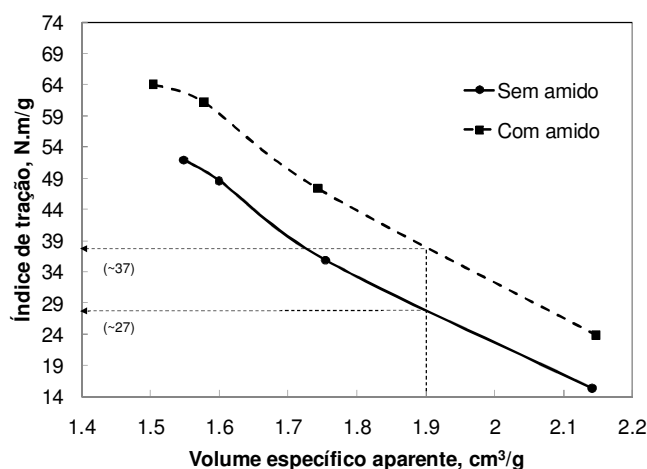


Figura 4. Índice de tração em função do volume específico aparente para papéis com e sem amido.

Os resultados obtidos mostram que é possível empregar o tratamento de refino e o uso de amido visando um aumento maior de resistência à tração sem diminuição significativa do volume específico.

Esta alternativa de uso conjunto deve considerar cada caso específico de papéis para fins sanitários, pois o ponto ótimo deve ser encontrado. Na busca deste ponto deve ser considerado as dosagens de

amido e custos e benefícios envolvidos, como gasto de energia na refinação.

Em relação à dosagem de amido, a Figura 5 mostra seu efeito no índice de tração, eixo esquerdo, e no volume específico aparente, eixo direito, para a amostra sem refino usada no estudo. Há nos dois casos uma concentração de saturação, onde acima desta as curvas tendem a chegar em um patamar. Uma hipótese para o fato é a que o número de pontos de ancoragem possíveis para o amido catiônico apresentado pela amostra fibras é constante e nas dosagens mais baixas estes não foram usados na sua totalidade.

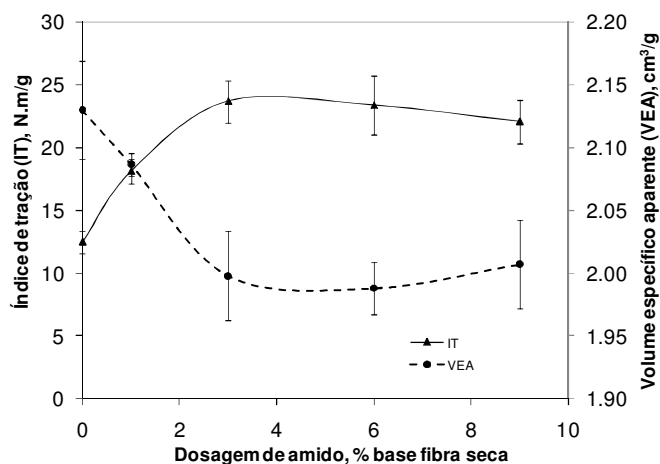


Figura 5. Efeito da dosagem de amido no índice de tração, eixo esquerdo, e no volume específico aparente, eixo direito.

CONCLUSÕES

No caso de papéis para fins sanitários, tanto a ação de refino quando a dosagem de amido são alternativas que podem ser empregadas para o aumento do índice de tração. Entretanto, a ação de refino afeta a propriedade volume específico, a qual diminui com o refino. O volume específico está relacionado diretamente com a maciez estrutural do papel, propriedade essencial no caso dos papéis para fins sanitários.

A adição de amido se mostrou uma alternativa favorável quando se deseja aumentar o índice de tração em papéis para fins sanitários, pois se consegue aumentar a resistência do papel, sem contudo comprometer seu volume específico aparente. O uso conjunto de refinação e amido, visando aumentar a resistência à tração do papel sem afetar significativamente sua maciez, mostrou potencial de aplicação.

AGRADECIMENTOS

As autoras agradecem aos profissionais Antônio Santos Filho, Caroline Costa e Arlete Sanches de Lima pelas suas respectivas contribuições na realização do presente trabalho.

REFERÊNCIAS

1. Z. Dang, **The Investigation of Carboxyl Groups of Pulp Fibers during Kraft Pulping, Alkaline Peroxide Bleaching, and TEMPO-mediated Oxidation**, in School of Chemical and Biomolecular Engineering, Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA (2007).
2. O. J. Rojas, R. D. Neuman, Adsorption of polysaccharide wet-end additives in papermaking systems. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **155**: 419-432 (1999).
3. J. Merta, **Interactions between cationic starch and anionic surfactants** in Helsinki University of

- Technology, Helsinki, FI (2001).
4. M. N. Angles, A. Dufresne, Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposites. 1. Structural analysis, *Macromolecules*, **33**:8344-8353 (2000).
 5. A. Dufresne, J.-Y. Cavaillé, W. Helbert, New nanocomposite materials: Microcrystalline starch reinforced thermoplastic. *Macromolecules*, **29**:7624-7626 (1996).
 6. M. E. Carr, B. T. Hofreiter, M. I. Schulte, C. R. Russell, Starch polyampholyte for paper. *Tappi Journal*, **60**(10):66-69 (1977).
 7. P. D. Trokhan, D.V. Phan, **Method for enhancing the bulk softness of tissue paper and product therefrom**. US Patent# WO 96/025557, (1996).
 8. J. Ruiz, V. M. Sacon, F. P. Silva, et al., Potencial de maciez da celulose: uma metodologia para avaliar e comparar celuloses. *O Papel*, **71**(3): 31-45, (2010).
 9. J. C. Abbott, K. Schroabel, Hygiene Papers, in J. Gullichsen, H. Paulapuro, **Papermaking Chemistry**, 17, FAPET Oy, Helsinki, FI (1999). p.244.
 10. H. Hollmark, Evaluation of tissue paper softness. *Tappi Journal*, **66**(2):717-734 (1983).
 11. E. Ratnieks, C. Foelkel, Uma discussão teórico-prática sobre polpas de eucalipto para a fabricação de papel "tissue", in 29th Congresso de Celulose e Papel ABTCP, São Paulo, SP, Brasil, 717-734, (1996).
 12. J. Lumiainen, in J. Gullichsen, H. Paulapuro, Refining of chemical pulp. **Papermaking, Part 1: Stock preparation and wet end**, 8, FAPET Oy, Helsinki, FI (1999). p.87.