

## REMOÇÃO DE TINTA DE PAPEL UTILIZANDO TÉCNICAS DE FLOTAÇÃO

- REVISÃO DO ESTADO DA ARTE -

A.P. Oliveira<sup>1</sup>, M.L. Torem<sup>2</sup>

Processos de remoção de tinta têm sido vastamente empregados na reciclagem de papel impresso usado. Dentre as tecnologias empregadas nesta área, a flotação, técnica tradicionalmente adotada na indústria mineral, é responsável por cerca de 80% da capacidade mundial de remoção de tinta.

Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo apresentar o estado da arte do processo de remoção de tinta por flotação. São discutidas questões relacionadas à influência das principais variáveis do processo, bem como os mecanismos que regem a flotação das partículas de tinta.

## FLOTATION DEINKING OF WASTEPAPER - STATE OF ART

Deinking processes have been widely used in industrial recycling of wastepaper. Among technologies adopted in this area, flotation, a traditional process in mineral industry, is responsible for almost 80% of world deinking capacity.

This paper shows a review of the state of art of flotation deinking process. The influence of the most important parameters as well as ink flotation mechanisms are discussed.

<sup>1</sup>Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, PUC-Rio.

<sup>2</sup>Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia / Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rua Marquês de São Vicente, 225, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro; CEP 22453

## INTRODUÇÃO

A preocupação crescente com o impacto das atividades industriais sobre o meio ambiente tem acarretado estudos visando a utilização racional das reservas naturais bem como o emprego de resíduos industriais reciclados. Em meio a essas exigências e ao custo crescente da madeira como matéria prima, a indústria mundial de papel tem desenvolvido técnicas que tornem a fibra reciclada bastante semelhante à fibra original (1).

Processos de remoção de tinta têm sido vastamente adotados na reciclagem de papel impresso. As operações de retirada de tinta consistem em duas etapas fundamentais: liberação partícula de tinta / fibra e remoção da tinta da polpa fibrosa (2).

As duas tecnologias mais importantes utilizadas nesta área são a lavagem e a flotação, sendo esta última responsável por cerca de 80% da capacidade mundial de remoção de tinta (3,4,5).

A etapa de liberação entre a partícula de tinta e a fibra é comum aos dois processos (3). Ela consiste em desintegrar a polpa de papel impresso mediante a adição de reagentes (soda cáustica, detergentes, etc). Desta forma, libera-se os constituintes da polpa: fibras, tintas e cargas. Estes constituintes podem diferir entre si por razões geométricas (comprimento), físicas (densidade) ou físico-químicas (molhabilidade) (2).

O processo de lavagem retém as fibras, cujo comprimento típico é da ordem de milímetros, através de uma classificação a úmido em peneiras de abertura adequada. Tinta e carga são removidas pela passagem de água, pois sua granulometria bastante reduzida (trinta vezes inferior a da fibra) faz com que se comportem como se estivessem em solução. Teoricamente acreditava-se que esta técnica pudesse atingir uma eficiência

de 99,5%. Fatores como redeposição de tinta devido a fenômenos físico-químicos e liberação parcial da tinta limitam a eficiência em torno de 60-70%. Outra desvantagem deste processo é a geração de um grande volume de efluente líquido. A lavagem é essencialmente praticada nos Estados Unidos, onde a legislação ambiental era menos severa que na Europa. Com as leis ambientais reformuladas, o emprego da lavagem tende a cair neste país (3,4,5).

A flotação é uma operação tradicionalmente empregada em tecnologia mineral para a obtenção de concentrados de minerais sulfetados e/ou oxi-minerais a partir de diferenças de hidrofobicidade existentes entre as superfícies minerais (6). Adotando os mesmos princípios, a remoção de tinta por flotação se baseia nas diferenças de molhabilidade entre fibra e partícula de tinta. Através da adição de reagentes adequados (dispersantes, coletores, agentes modificadores) torna-se a partícula de tinta hidrofóbica, enquanto que o material fibroso permanece hidrofílico. A partícula de tinta é transportada para a espuma na superfície que é removida e constitui o efluente do processo. Por sua vez, as fibras são recuperadas e recicladas para a indústria de papel. Esta técnica é predominante na Europa e no Japão, tendendo a penetrar no mercado americano. As vantagens da flotação sobre as operações de lavagem são sua recuperação mais elevada (85-90%), baixo volume de água e menor volume de efluente a ser tratado (2,7,8). Por conseguinte, tem-se verificado um crescimento acentuado na capacidade mundial de remoção de tinta por flotação, conforme é apresentado na Tabela I.

O objetivo do presente trabalho é contribuir para uma melhor compreensão do processo de remoção de tinta por flotação, a partir de um levantamento bibliográfico da influência de suas variáveis e dos mecanismos de adsorção propostos na literatura.

Tabela I - Crescimento do processo de remoção de tinta por flotação (9)

Ano	Nº de Instalações	Capacidade Mundial (ton/ano)
1978	112	2.558.860
1980	*	3.130.942
1982	169	4.718.330
1984	221	6.280.000 a 6.910.000

\* informação não disponível na literatura consultada

## REVISAO BIBLIOGRAFICA

### Tamanho de Partícula

Estudos fundamentais (7,10,11) em flotação de tinta revelaram que a distribuição de tamanho de partículas de tinta é extremamente importante para sua eficiente remoção.

Larsson et al. (10) verificaram que, após cinco minutos iniciais de flotação, o diâmetro médio da partícula de tinta foi reduzido acentuadamente, como mostra a Figura 1. Medições realizadas, constataram um decréscimo de 40%. Este comportamento sugere que partículas maiores flodem primeiro que as menores.

Zabala e McCool (11) afirmam que o processo de remoção de tinta por flotação pode ser dividido em três estágios: colisão entre a partícula de tinta e a bolha de ar, adesão da partícula à bolha e flotação do complexo tinta/bolha para a superfície. Para partículas de tinta muito pequenas ( $<2\mu\text{m}$ ), observou-se uma queda na eficiência do processo, pois estas partículas não possuem energia de impacto suficiente para romper a camada de água existente em torno das bolhas de ar.

A turbidez da polpa final é uma característica extremamente importante, pois ela indica se a remoção das

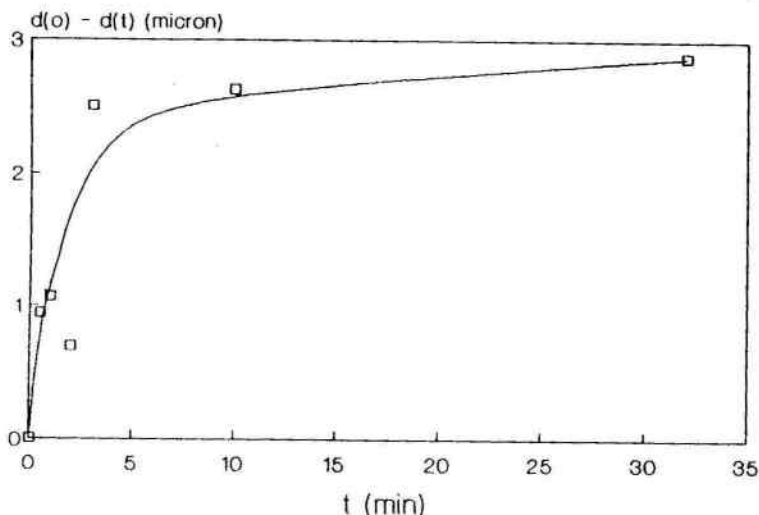


Figura 1 - Variação do diâmetro médio da partícula de tinta ( $d_o - d_t$ ) em função do tempo de flotação (10).

partículas de tinta ocorreu a níveis desejados para uma posterior reciclagem da polpa fibrosa. Estudos realizados por Larsson et al. (11) mostraram que a turbidez da polpa diminuiu acentuadamente nos cinco minutos iniciais da flotação quando há a remoção das partículas maiores, conforme ilustra a Figura 2. Percebe-se também que a turbidez diminuiu bem mais lentamente para tempos maiores que 10 minutos, onde verificou-se grande perda de fibra.

Estudos na área de tecnologia mineral (12) mostram que há um decréscimo na flotabilidade a partir de um determinado tamanho de partícula, pois dificulta a captura de um maior número destas por uma única bolha e reduz a estabilidade do complexo bolha/partícula.

Harrison (7) sugere que a eficiência da flotação é máxima para partículas de tinta cujo tamanho varie entre 10 e 150 $\mu$ m. Consequentemente, tem-se que minimizar a formação de partículas pequenas de tinta no processo e melhorar a eficiência do

equipamento na flotação destas partículas. Através da alteração da química da polpa, adição de argila e seleção adequada de coletor que objetive aglomerar partículas, conseguiu-se não só reduzir em 65% o número de partículas menores que  $10\mu\text{m}$  assim como aumentar a quantidade de partículas pertencentes à faixa de tamanho adequada para a flotação de tinta.

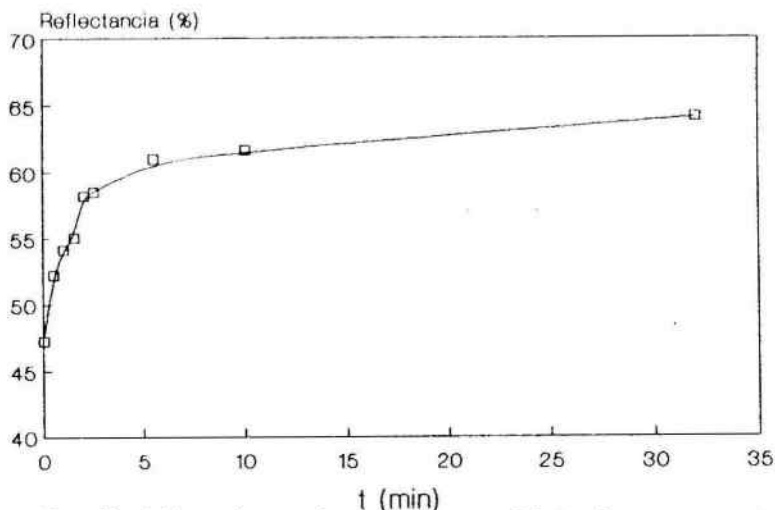


Figura 2 - Turbidez da polpa após a flotação e quantidade de material removido em função do tempo de flotação (10).

### Reagentes

A remoção de tinta de papel impresso por flotação se baseia, como na área mineral, nas diferenças físico-químicas existentes entre fibras e partículas de tinta. A escolha adequada dos reagentes a serem adicionados na polpa de flotação promove melhor seletividade na separação de seus constituintes, justificando, portanto, o estudo de alguns pesquisadores nesta área.

Hornfeck (13) investigou a influência exercida pelo tipo de grupo hidrofílico do surfatante na flotação de tintas de impressão e cargas. As cargas são pigmentos inorgânicos adicionados na preparação do papel, a fim de melhorar sua qualidade final e reduzir custos através da diminuição de utilização de fibra. Seu teor na polpa deve ser acompanhado, uma vez que um excesso de carga pode modificar as propriedades finais do papel. Avaliou-se nestes ensaios o efeito do emprego de coletores aniônicos (ácido oléico, sulfonato de alquil benzeno e sulfato de álcool graxo), cationicos (composto de amina quaternária) e não iônicos (éter poliglicol de ácido graxo e éter poliglicol nonilfenol) nas características do produto final, tais como: turbidez da polpa, perda de fibra, teor de carga na polpa. Conforme observa-se na Tabela II, o melhor desempenho foi obtido pelo ácido oléico cujo emprego como coletor resultou em uma polpa final mais limpa. A perda de fibra ocorre dentro da média dos demais coletores, entretanto não se consegue uma remoção bastante eficiente de carga, o que seria a única desvantagem deste coletor.

Estudos realizados por Larsson et al. (8) indicaram que na ausência de cálcio em solução praticamente não ocorre flotação das partículas de tinta. Pequenas adições de cloreto de cálcio melhoraram sensivelmente a flotabilidade destas partículas. Adições acima de  $1,8 \times 10^{-3} M$ , entretanto, não promoveram nenhum efeito significativo. Verificou-se que o potencial zeta das partículas de tinta é altamente negativo ( $Z = -64 mV$ ) na ausência de cálcio em solução, mas seu valor decresce em módulo com o aumento da concentração de cálcio, ao mesmo tempo que a flotabilidade da tinta aumenta (Figuras 3 e 4). Análises por microscopia eletrônica revelaram que, na presença de cálcio, as partículas de tinta se comportam como esferas rígidas que podem formar agregados, mas não coalescem. Por outro lado, na

Tabela II - Principais resultados obtidos nos ensaios de flotação de tinta com diversos coletores (13)

COLETOR	CARACTERISTICA DA POLPA		
	TURBIDEZ	PERDA DE FIBRA	PERDA DE CARGA
Acido Oléico	Baixa	Razoável	Baixa
Sulfonato Alquil Benzeno	Alta	Baixa	Alta
Sulfato de Alcool Graxo	Razoável	Razoável	Razoável
Composto de Amina Quaternária	Razoável	Razoável	Alta
Não Iônico	Razoável	Razoável	Baixa

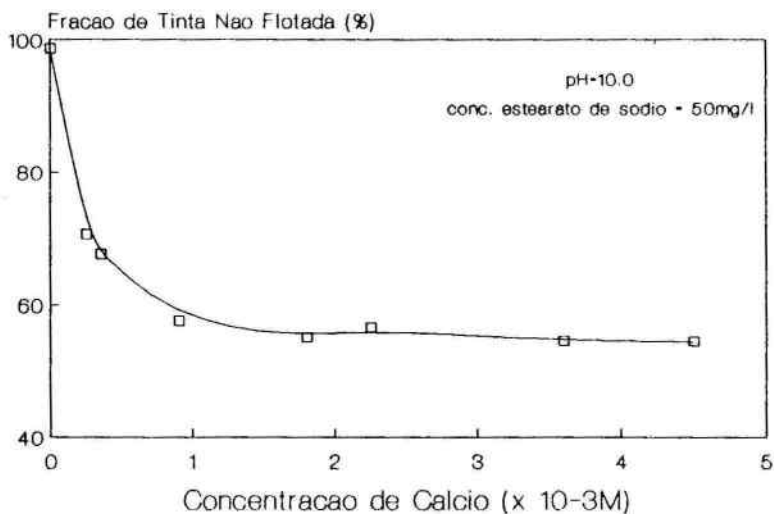


Figura 3 - Influência da concentração de cálcio na flotabilidade da partícula de tinta(8)



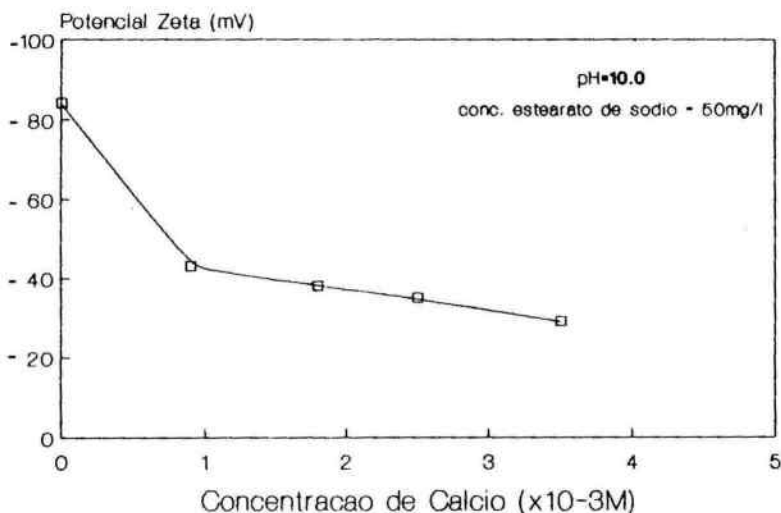


Figura 4 - Influência da concentração de cálcio no potencial zeta da partícula de tinta(8)

ausência de cálcio, estas partículas se assemelham a gotas de líquido espalhadas sobre uma superfície plana. A Figura 5 mostra que a utilização de estearato de sódio como coletor, quando na presença de íons cálcio, promove efeitos semelhantes aos verificados na investigação do íon cálcio como agente modificador. Sem a adição de estearato de sódio, as partículas de tinta agem como gotas de líquido, enquanto que na presença deste coletor há a formação de esferas rígidas melhorando sua flotabilidade. Sugeriu-se que, sob condições alcalinas geralmente adotadas em unidades de flotação de tinta, a carga altamente negativa das partículas de tinta promove sua estabilização eletrostática favorável a sua liberação das fibras. Entretanto, esta carga evita a adesão das partículas de tinta nas bolhas de ar e deve ser reduzida antes da etapa de flotação. Quando cloreto de cálcio é adicionado, parte do coletor é precipitado como uma camada de pequenas partículas na superfície da partícula de tinta, provocando uma diminuição do

potencial zeta até cerca de  $-30\text{mV}$ . Esse fenômeno, conhecido como microencapsulamento, proporciona à partícula de tinta propriedades hidrofóbicas do precipitado de cálcio, no caso estearato de cálcio, permitindo sua adesão à bolha de ar. Além disso, há uma tendência à formação de pequenos agregados, que melhoram a flotabilidade, uma vez que partículas pequenas agregadas podem ser flotadas.

Outro mecanismo (13) sugere que os íons cálcio em solução seriam atraídos eletrostaticamente pelas partículas de tinta, que são negativamente carregadas em meio alcalino. Assim sendo, haveria uma aproximação entre o sistema partícula de tinta/cálcio e o grupo carboxílico negativo da molécula de coletor. Esta ligação entre pigmento e coletor seria ocasionada, segundo esta análise, por forças de atração eletrostática, diferindo do mecanismo anterior que envolve reação química. Assim, o pigmento se torna hidrofóbico e se adsorve na bolha de ar, podendo ser flotado.

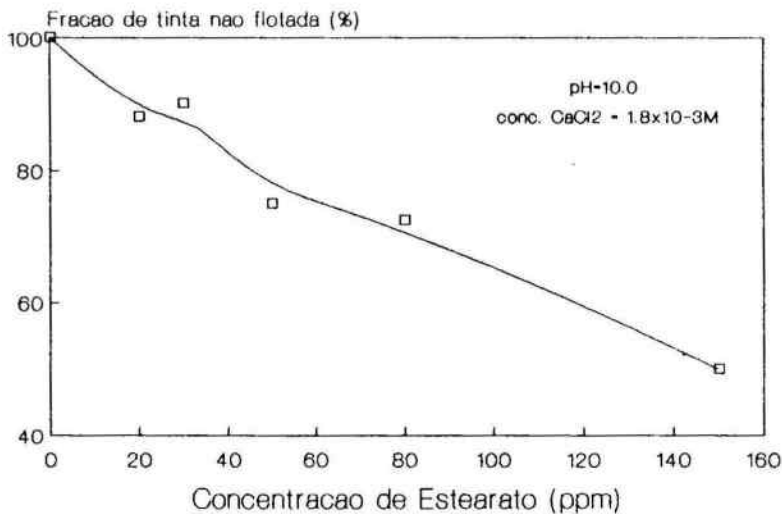


Figura 5 - Influência da concentração de estearato de cálcio na flotabilidade (8).

## CONCLUSOES

• A intensificação da reciclagem dentro da indústria de papel tem sido uma operação vital para diminuir custos de fabricação e reduzir o impacto ambiental gerado pela devastação de florestas visando a obtenção de celulose.

• Os estudos fundamentais realizados na área de flotação de tinta indicaram que a flotabilidade é máxima para tamanhos de partícula entre 10 e 150 $\mu$ m. Ressalta-se que a flotabilidade aumenta acentuadamente nos primeiros cinco minutos de flotação, onde ocorre a remoção das partículas maiores.

• Investigações realizadas sobre seleção de reagentes no processo de flotação de tinta mostraram que o coletor ácido oléico é o mais adequado. A presença do cátion cálcio altera significativamente as curvas de potencial zeta e flotabilidade, melhorando a flotabilidade das partículas de tinta.

• Conclui-se que há um vasto campo de estudo sobre este assunto no Brasil, visto que não foi identificado nenhum trabalho fundamental sobre remoção de tinta por flotação no país.

## REFERENCIAS

1. Ghiz, R.E., Deinking advancement toward extended raw material usage, Papermakers Conference, 1982, pp. 263-266.
2. Galland, G., Removal of ink from printed paper by flotation, Industrie Minérale (5), 1983, pp.259-265.
3. D'Arrigo, V.; Deinking treatments in waste paper use for paper and cardboard production, Rassegna Chimica, 38(4), 1986, pp.187-192.

4. Dewan, D.; Sixty years of deinking, IPPTA, 23(1), 1986, pp.75-83.
5. Bovin, A., The complete deinking line for printing and writing end use, IPPTA, Vol.23, no1, 1986, pp. 88-93.
6. Leja, J., Surface Chemistry of Froth Flotation, Plenum Press, New York, 1983,758pp.
7. Harrison, A.; Flotation deinking is critical in unit process method of deinking, Pulp & Paper, 3, 1989, pp.60-65.
8. Larsson, A.; Stenius, P.; Oedberg, L.; Surface chemistry in flotation deinking. Part 1. The floatability of model ink particles, Svensk Papperstidning, 87(18), 1984, pp.R158-R164.
9. Read, B.R., Selection of chemicals within a modern deinking plant, Paper Technology and Industry, 1985, pp. 339-340.
10. Larsson, A.; Stenius, P.; Oedberg, L.; Surface chemistry in flotation deinking. Part 2. The importance of ink particle size, Svensk Papperstidning, 87(18), 1984, pp.R165-R169.
11. Zabala, J.M.; Mc Cool, M.A.; Deinking at Papelera Peninsular and the philosophy of deinking system design, Tappi Journal, 71(8), 1988: 62-68.
12. Jameson, G.J., Experimental technics in flotation, In: Ives, K.J., The Scientific Basis of Flotation, Martinus Nihoff Publishers, The Hauge, 1984, pp.192-228.
13. Hornfeck, K.; Chemicals and their mode of action in the flotation deinking process, Conservation & Recycling, 10(2-3), 1987, pp.125-132.