



Tiago Emanuel de Melo Silva

Aplicação de nanoceluloses no tratamento de superfície de papéis de impressão e escrita

Dissertação do Mestrado Integrado em Engenharia Química, apresentada ao Departamento de Engenharia Química
da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Setembro de 2015



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Fotografia da capa: Ensaio de revestimento efetuado na máquina de revestimento do laboratório do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

Tiago Emanuel de Melo Silva

Aplicação de nanoceluloses no tratamento de superfície de papéis de impressão e escrita

Departamento de Engenharia Química

Dissertação de Mestrado Integrado na área científica de Engenharia
Química, orientada pelo Professor Doutor Paulo Jorge Tavares Ferreira
e pelo Doutor José António Ferreira Gamelas e apresentada ao
Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e
Tecnologia da Universidade de Coimbra

Supervisores:

Professor Doutor Paulo Jorge Tavares Ferreira

Doutor José António Ferreira Gamelas

Coimbra 2015



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

This work was partially funded by FEDER funds through Programa Operacional Factores de Competitividade COMPETE under the NMC Project FCOM-01-0202-FEDER-034169

Este trabalho foi parcialmente financiado por fundos do Programa Operacional Factores de Competitividade COMPETE no âmbito do projecto NMC FCOM-01-0202-FEDER-034169



UNIÃO EUROPEIA

Fundo Europeu de
Desenvolvimento Regional

AGRADECIMENTOS

O desenvolvimento e conclusão deste trabalho conheceu várias etapas, e em todas elas, existiram várias pessoas que de uma forma ou outra contribuíram para que conseguisse chegar a este ponto.

Primeiramente, quero agradecer ao Professor Paulo Ferreira e à Professora Graça Carvalho pela atribuição deste tema, cujo seu desenvolvimento me fez crescer ao longo destes meses.

Agradecimento especial ao Professor Doutor Paulo Ferreira e ao Doutor José Gamelas, pelas críticas, conselhos e acompanhamento que deram ao longo deste trabalho, sem as quais não conseguiria desenvolvê-lo.

Agradeço à Ana Filipa, pelas explicações e constante acompanhamento nas etapas laboratoriais no DEQ, como também nas caracterizações no RAIZ e pelas explicações dadas nos momentos de maior incerteza. Ao Tiago Nunes, pelo apoio e incentivo, bem como por toda a ajuda nos processos de caracterização e conselhos dados ao longo do trabalho.

Agradecer ao RAIZ – Instituto de Investigação da Floresta e Papel, pela inteira disponibilidade de facultar os equipamentos necessários. Também ao José Carlos pelos esclarecimentos dados e boa disposição sempre demonstrada. Um especial e sentido agradecimento ao João Antunes por toda a ajuda, disponibilidade e paciência que sempre apresentou para me explicar ensaios de caracterização.

Um agradecimento do fundo do coração à Joana Meneses. Sem ela nunca conseguiria encontrar forças para ultrapassar alguns momentos de cansaço, desmotivação e descrença que passei durante o semestre, mas também durante todo o curso. A forma como me incentivou e incentiva a cada dia, faz dela um dos pilares que me suporta a mim e a esta Dissertação.

À minha mãe, que sempre me deu todo o apoio e motivação para atingir as minhas metas.

Aos meus amigos e família pelo incentivo constante e verdadeira amizade.

Agradecimento por último, mas com o intuito de ficar em destaque, ao Fernando e à Amália, por serem como uns segundos pais para mim, que me dão tudo o que sempre precisei: apoio, carinho, motivação e atenção. Será difícil conseguir retribuir metade do que me dão.

RESUMO

Ao longo dos últimos anos, as exigências em torno dos produtos provenientes da indústria do papel têm vindo a aumentar de forma exponencial. Os papéis de impressão e escrita, apesar dos avanços tecnológicos, nunca deixaram de ser largamente utilizados como suporte de dados e imagem tanto ao nível doméstico como empresarial. A necessidade de encontrar fatores de diferenciação que cativem os clientes leva a uma constante procura por alternativas. O objetivo deste trabalho é o de aplicar diferentes formulações celulósicas na superfície de papéis de impressão e escrita sem qualquer tratamento prévio, com vista a avaliar o seu potencial para a melhoria das propriedades de impressão, bem como propriedades mecânicas e óticas.

Neste trabalho foram aplicadas formulações previamente estudadas e preparadas, contendo principalmente nano e microfibrilas de celulose e amido. A aplicação de nanofibrilas de celulose foram o foco deste trabalho, sendo utilizadas duas formulações que diferem apenas no grau de oxidação na sua produção.

Foram efetuados ensaios de caracterização aos papéis revestidos como: ensaios de resistência mecânica, penetração de água, propriedades óticas e de qualidade de impressão.

Nos ensaios de resistência mecânica não foi possível tirar conclusões devido à elevada quantidade de água presente nas formulações de nanofibrilas de celulose (cerca de 99 % (w/w)). A resistência ao ar, também avaliada, como seria de esperar aumenta com uma maior quantidade de formulação aplicada devido ao conseqüente maior empacotamento na superfície do papel. Nas propriedades óticas não se obtiveram resultados muito diferentes derivados dos revestimentos. Os ensaios de penetração revelaram hidrofílicidade da nanocelulose, a qual conferiu uma maior velocidade de absorção de água.

Os resultados considerados mais positivos para a qualidade de impressão foram obtidos para as nanofibrilas mais oxidadas, aplicadas sob a forma de dupla camada. Considerando como referência o papel base sem qualquer revestimento, foram calculados o fator delta (Δ) da área Gamut e densidade ótica relativa, tendo-se obtido um Δ área Gamut = 1092 e a densidade ótica relativa de 1.12.

ABSTRACT

Over the last years, the requirements regarding products from the paper industry have been increasing exponentially. Printing paper, despite the technological advancements, has never stopped being widely used as data and image support, at both the domestic and business level. The need to find differentiation factors that captivate clients leads to an incessant search for alternatives. The purpose of this work is to apply different cellulosic formulations on the surface of printing paper without any previous treatment, in order to evaluate its potential for improvement of the printing properties, as well as mechanical and optical properties.

In this work, the formulations applied were previously studied and prepared, containing mainly cellulose nano and microfibrils and starch. The application of cellulose nanofibrils was the focus of this work, using two formulations which differ only in the degree of oxidation in their production.

Several characterization tests to the coated papers were carried out, such as: mechanical resistance tests, water penetration, optical properties and print quality properties.

Regarding the mechanical resistance tests, it was not possible to draw any conclusion due to the high amount of water present in the cellulose nanofibrils formulations (around 99 % (w/w)). The air resistance, also assessed, increases with a higher amount of formulation applied, as expected, due to the consequent higher packing at the paper surface. The results obtained for the optical properties of the coated paper were not much different. The water penetration tests revealed the hydrophilic character of the nanocellulose, which granted it a greater rate of water absorption.

The results considered most positive for the print quality were obtained for the most oxidized nanofibrils, in the form of a double layer. Considering as reference the basic paper without any coating, the delta (Δ) Gamut area factor and relative optical density values were calculated, obtaining: Δ Gamut area = 1092 and relative optical density of 1.12.

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS	i
RESUMO	iii
ABSTRACT	v
ÍNDICE	vii
ACRÓNIMOS	xv
1. ENQUADRAMENTO E OBJETIVOS	1
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	2
2.1. O papel	2
2.1.1. Produção de papel	2
2.2. Tratamentos de superfície	4
2.2.1. Colagem superficial	5
2.2.2. O revestimento	5
2.3. Materiais utilizados no revestimento	6
2.3.1. Nanofibrilas de celulose	7
2.3.2. Microfibrilas de celulose	11
2.3.3. Amido	12
2.3.4. Carbonato de cálcio precipitado	13
2.4. Impressão dos papéis revestidos	14
2.4.1. A impressão <i>inkjet</i>	15
2.4.2. Qualidade de impressão	16
2.5. Propriedades do papel	17
2.5.2. Propriedades de superfície do papel	18
2.5.3. Propriedades óticas do papel	18
3. MATERIAIS E MÉTODOS	20
3.1. Materiais	20
3.1.1. O papel	20
3.1.2. Materiais utilizados para os revestimentos	20

3.2.	Metodologias	23
3.2.1.	Preparação das amostras a utilizar nos revestimentos	23
3.2.2.	Operação com máquina de revestimento	25
3.3.	Ordem de trabalhos e equipamentos utilizados na caracterização dos papéis revestidos.....	26
3.4.	Técnicas de caracterização das nanoceluloses	29
3.4.1.	Teor de grupos carboxílicos	29
3.4.2.	Potencial Zeta e tamanhos de partícula	29
3.5.	Técnicas de caracterização dos papéis revestidos.....	30
3.5.1.	Caracterização estrutural e de superfície	31
3.5.2.	Caracterização ótica dos papéis revestidos.....	32
3.5.3.	Caracterização mecânica dos papéis revestidos	32
3.5.4.	Caracterização dos parâmetros de qualidade de impressão	32
3.5.5.	Penetração da água	34
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
4.1.	Propriedades das nanoceluloses.....	36
4.1.1.	Cálculo dos grupos carboxílicos.....	36
4.1.2.	Potencial zeta e tamanho de partículas	36
4.2.	Propriedades estruturais, de superfície e óticas	39
4.2.1.	Propriedades estruturais e de superfície	39
4.2.2.	Ângulos de contacto	41
4.2.3.	Propriedades óticas dos papéis revestidos	43
4.3.	Qualidade dos revestimentos	44
4.4.	Propriedades mecânicas – Resistência à tração	45
4.5.	Parâmetros de qualidade de impressão	46
4.6.	Penetração de água	50
5.	CONCLUSÕES	54
6.	REFERÊNCIAS	58

6.1.	Bibliografia.....	58
6.2.	Netgrafia.....	61
Anexo A -	Cálculo dos rendimentos de produção das nanoceluloses e microceluloses utilizadas*	64
Anexo B -	Preparação da suspensão de amido catiónico*	66
Anexo C -	Procedimento experimental para o cálculo dos grupos carboxílicos da nanofibrilas de celulose utilizadas (DEQ-FCTUC, outubro 2014)*	68
Anexo D -	Gráficos e resultados das concentrações dos grupos carboxílicos para as nanofibrilas de celulose utilizadas*	72
Anexo E -	Procedimentos experimentais da técnica DLS *	76
Anexo F -	Valores obtidos para a distribuição de tamanhos de partículas	78
Anexo G -	Procedimento experimental para a determinação de ângulos de contacto*	80
Anexo H -	Tabela com todos os revestimentos efetuados.....	82

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Propriedades vantajosas das nanoceluloses.....	8
Tabela 2.2- Processos de produção de nanofibrilas (adaptado de Nunes, 2014).....	10
Tabela 2.3 - Principais diferenças entre métodos de impressão.....	14
Tabela 3.1 - Nanofibrilas de celulose utilizadas nos revestimentos de papel.....	21
Tabela 3.2 - Microfibrilas de celulose utilizadas no revestimento de papel.....	22
Tabela 3.3 - Tamanhos de partículas e potencial zeta dos PCC utilizados.	23
Tabela 3.4 - Formulações utilizadas como primeira camada de revestimento.....	23
Tabela 3.5 - Quantidade de formulações utilizada no procedimento em função da barra usada	24
Tabela 3.6 - Passos e tempos usados na preparação das diferentes CNF previamente ao revestimento.	24
Tabela 3.7 - Lista dos ensaios usados para a caracterização das folhas revestidas.	26
Tabela 3.8 - Parâmetros de saída do teste PDA.....	35
Tabela 4.1 - Teor de grupos carboxílicos das nanoceluloses utilizadas nos revestimentos.	36
Tabela 4.2 –Potencial Zeta das nanoceluloses utilizadas nos revestimentos.	37
Tabela 4.3 - Tamanho médio (em volume) das fibras de nanoceluloses utilizadas nos revestimentos.....	37
Tabela 4.4 - Referências dos revestimentos realizados.....	39
Tabela 4.5 - Valores de <i>pick-up</i> , rugosidade e permeabilidade ao ar dos papéis revestidos.	40
Tabela 4.6 - Ângulos de contacto médios para todos os papéis tratados.	42
Tabela 4.7 - Valores de brancura e opacidade dos papéis revestidos.....	43
Tabela 4.8 - Valores da média geométrica do índice de tração, GMTI.....	45
Tabela 4.9 - Delta Área Gamut e densidade ótica relativa do Preto.....	46
Tabela 4.10 - Formulações utilizadas nos revestimentos para o teste PDA.....	50
Tabela 4.11 - Valores obtidos dos parâmetros do PDA das amostras estudadas.	51
Tabela D.1 - Valores utilizados para os cálculos e resultado obtido para a [COOH] na réplica 1 das CNF 4R2P.....	72
Tabela D.2 - Valores utilizados para os cálculos e resultado obtido para a [COOH] na réplica 2 das CNF 4R2P.....	73
Tabela D.3 - Valores utilizados para os cálculos e resultado obtido para a [COOH] na réplica 3 das CNF 4R2P.....	74
Tabela D.4 - Valores utilizados para os cálculos e resultado obtido para a [COOH] na réplica 1 das CNF 11R2P.....	74
Tabela D.5 - Valores utilizados para os cálculos e resultado obtido para a [COOH] na réplica 2 das CNF 11R2P.....	75
Tabela F.1 - Parâmetros medidos no Zetasizer.....	78

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Esquema representativo das secções de máquina de papel (Apontamentos CTPapel 2014).....	3
Figura 2.2 - Desde as fontes de celulose até às moléculas de celulose. (Adaptado de Lavoine et al., 2012).....	7
Figura 2.3 - Homogeneizador mecânico utilizado para produzir as nanoceluloses estudadas.	11
Figura 2.4 - Representação simplificada da tecnologia <i>inkjet</i> (adaptado de URL 2).....	15
Figura 3.1 - Máquina de revestimento utilizada.....	26
Figura 3.2 - Equipamentos utilizados para a caracterização de papéis revestido: a) Resistência ao ar, Gurley; b) Rugosidade de Bendtsen; c) Resistência à tração.	27
Figura 3.3 - Máscara utilizada na impressora HP Photosmart Pro B8850 para a caracterização das folhas revestidas.	27
Figura 3.4 - Equipamentos usados para avaliar os parâmetros de qualidade de impressão: a) Eye One; b) QEA PIAS.	28
Figura 3.5 - Representação de um teste feito no equipamento <i>Surface & Sizing Tester</i>	28
Figura 3.6 - Representação do ângulo de contacto (α), quando uma gota de líquido interage com uma superfície.....	31
Figura 3.7 - Eixos cromáticos utilizados para medição da área e volume Gamut (adaptado de apontamentos de CTPapel, 2013).....	34
Figura 3.8 - Exemplo de ensaio de PDA.	35
Figura 4.1 - Distribuição de tamanhos das CNF: a) CNF 4R2P e b) CNF 11R2P.....	38
Figura 4.2 - Valores de <i>pick-up</i> obtidos com as diferentes formulações utilizadas no revestimento do papel.....	40
Figura 4.3 - Exemplos de dificuldades nos revestimentos: à esquerda, revestimento não total; à direita, dispersão das partículas de CMF visíveis na superfície do papel.	45
Figura 4.4 - Apresentação dos resultados mais interessantes obtidos para o fator delta da Área Gamut e Densidade Ótica Relativa do Preto.	48
Figura 4.5 - Estrutura química do <i>Carbon Black</i> (URL 3).....	50
Figura 4.6 - Análise da penetração de água para o tempo de 5 s.....	52
Figura C.1 - Exemplo de um ensaio de titulação condutimétrica.....	70
Figura D.1 - Curva de titulação para a réplica 1 das CNF 4R2P.....	72
Figura D.2 - Curva de titulação para a réplica 2 das CNF 4R2P.....	73
Figura D.3 - Curva de titulação para a réplica 3 das CNF 4R2P.....	73
Figura D.4 - Curva de titulação para a réplica 1 das CNF 11R2P.....	74
Figura D.5 - Curva de titulação para a réplica 2 das CNF 11R2P.....	75

ACRÓNIMOS

CMF	Microfibrilas de celulose
CNC	Nanocristais de celulose
CNF	Nanofibrilas de celulose
DLS	Dispersão dinâmica de luz
DO	Densidade ótica
DOD	<i>Drop on demand</i>
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
GCC	Carbonato de cálcio natural
GMTI	Média geométrica do índice de tração
PCC	Carbonato de cálcio precipitado
PDA	Penetração Dinâmica de Água

1. ENQUADRAMENTO E OBJETIVOS

Ao longo dos últimos anos, as exigências em torno dos produtos provenientes da indústria do papel têm vindo a aumentar de forma exponencial. Atualmente são produzidas diversas variedades de papéis para uma grande diversidade de aplicações. Os papéis de impressão e escrita, apesar dos avanços tecnológicos, nunca deixaram de ser largamente utilizados como suporte de dados e imagem tanto ao nível doméstico como empresarial. Contudo, a necessidade de atingir e até superar os requisitos do cliente final tem sido cada vez mais uma difícil tarefa, sendo imprescindível utilizar fatores de diferenciação com o intuito de cativar o mesmo. É neste contexto que se têm procurado ainda mais alternativas e formas de melhorar a qualidade já existente neste género de produtos. A motivação para avançar com o presente estudo tem como intuito contribuir para a busca dessas alternativas.

O objetivo deste trabalho é o de aplicar diferentes formulações celulósicas na superfície de papéis de impressão e escrita sem qualquer tratamento prévio, com vista a avaliar o seu potencial para a melhoria das propriedades de impressão, bem como propriedades mecânicas e óticas.

Utilizando papéis sem tratamento de superfície, serão aplicadas formulações previamente estudadas e preparadas, contendo principalmente nanofibrilas e microfibrilas de celulose e amido. Depois de aplicadas na superfície do papel sob a forma de mono-camada ou dupla-camada, serão realizados ensaios para estudar as propriedades de impressão como a área Gamut e densidade ótica de Preto, propriedades mecânicas tais como tração (efetuando ensaios na direção máquina e na direção transversal à máquina), rebentamento e rasgamento, bem como algumas propriedades óticas medindo a brancura e opacidade dos papéis. Serão também realizados, para os casos de maior interesse, ensaios de rugosidade de Bendtsen, resistência ao ar (método de Gurley) e de propriedades de absorção, medindo a penetração da água nas amostras.

O presente trabalho encontra-se dividido em cinco principais capítulos com vista a facilitar a sua leitura. Neste primeiro capítulo é feito o enquadramento do trabalho bem como são explicitados os objetivos do mesmo. No **Capítulo 2** estão presentes os conceitos necessários para a compreensão do trabalho. O **Capítulo 3** refere os materiais e metodologias utilizadas para a realização de procedimentos experimentais e métodos de caracterização dos papéis revestidos. De seguida, no **Capítulo 4** são expostos e discutidos os resultados alcançados ao longo do trabalho. Por último, as conclusões deste estudo são apresentadas no **Capítulo 5**.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1. O papel

Atualmente, os produtos papeleiros, nas suas diferentes vertentes (papel, cartão, *tissue*, entre outros) desempenham uma natural importância no quotidiano, sendo utilizados por toda a humanidade. O papel de impressão e escrita assume-se como um dos mais importantes tipos de papel, funcionando como um suporte de informação utilizado a grande escala, sobretudo como um produto impresso, o que permite arquivar informação e também divulgá-la com maior facilidade.

O papel de impressão e escrita apresenta-se sob a forma de folhas planas, finas e flexíveis. A folha de papel pode ser definida como sendo uma malha tridimensional composta por fibras celulósicas, fragmentos de fibras e aditivos, como minerais e agentes químicos, sendo as fibras ligadas maioritariamente entre si por pontes de hidrogénio. Dentro dos aditivos adicionados podem-se destacar as cargas ou *fillers*, o amido de superfície e de massa, agentes de retenção, agentes de colagem interna, bem como branqueadores óticos e corantes (Ramos, 2005).

2.1.1. Produção de papel

O processo de produção de papéis de impressão e escrita consiste, em primeiro lugar, na produção de pasta onde, através de processos mecânicos e/ou químicos, se consegue separar a celulose e hemicelulose (os componentes de interesse) dos restantes compostos, especialmente da lenhina. A lenhina, para além de conferir uma cor amarelada à pasta, apresenta também ligações insaturadas, muitos grupos funcionais, hidrofobicidade e dificulta a separação das fibras, daí a elevada importância da sua remoção (Apontamentos CTPasta, 2013). Após a produção de pasta, é necessário misturar esta com outros componentes, antes de ser encaminhada à caixa de chegada da máquina de papel, como por exemplo o amido, que melhoram as propriedades do papel bem como otimizam as condições de operação da máquina de papel.

2. Fundamentos Teóricos

A máquina de papel (Figura 2.1) é constituída por várias secções. Na primeira secção, denominada caixa de chegada ocorre a alimentação de pasta que corresponde a um sistema heterogéneo sólido-líquido. Posteriormente, começa a ser formada uma tela numa zona da máquina chamada de formador, onde é removida a maior parte da água que vem da mistura a montante, cerca de 95% (w/w) (Apontamentos CTPapel, 2013). Com o objetivo de conferir ao papel a consistência e estrutura desejada, este é encaminhado para as secções de prensagem e secagem. Na prensagem, é possível retirar água à mistura por compressão mecânica, conseguindo uma consistência de 50% (w/w). A secção com maior comprimento na máquina, a de secagem, constituída por pré-secaria, prensa de colagem e pós-secaria, tem como objetivo remover o máximo possível da quantidade de água ainda existente. Finalmente existe ainda na máquina uma secção de enrolamento onde, através de bobines de grandes dimensões, se dá o enrolamento do produto final, que será de seguida encaminhado para armazéns apropriados com vista a ser depois cortado e devidamente embalado para o consumidor final. As máquinas têm geralmente uma secção de tratamento de superfície, com o objetivo de melhorar as propriedades de impressão, óticas e de resistência do papel. Nesta secção podem ocorrer tratamentos mecânicos, químicos, ou os dois em simultâneo. A calandragem, sendo o tratamento mecânico utilizado, tem o objetivo de aumentar a lisura do papel recorrendo a dois rolos de aço para pressionar o mesmo. No tratamento químico recorre-se principalmente a uma suspensão de amido. Este pode ser utilizado com ou sem um agente sintético de colagem superficial, com a finalidade de melhorar as propriedades do papel acima referidas. Contudo, estas secções podem estar dentro ou fora da máquina, consoante o tipo de máquina (Saraiva, 2009).

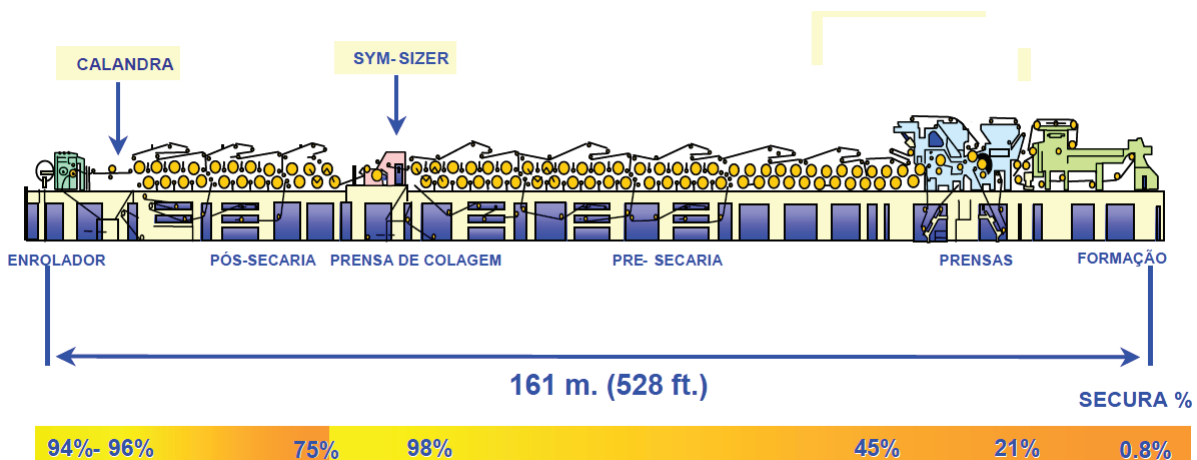


Figura 2.1 - Esquema representativo das secções de máquina de papel (Apontamentos CTPapel 2014).

2.2. Tratamentos de superfície

As propriedades de superfície do papel têm uma grande influência na qualidade de impressão, estando associadas à topoquímica do papel. Destas, as que interessam salientar são a rugosidade, a porosidade e as propriedades químicas de interação entre o papel e o tratamento de superfície.

A rugosidade do papel define-se como um conjunto de irregularidades da superfície do papel, que apresenta picos e vales tornando a superfície não plana. Ao apresentar rugosidade, é necessária uma maior capacidade por parte da superfície do papel para resistir a uma corrente de ar que passa através da amostra, quando esta se encontra pressionada contra uma superfície polida. A medição desta propriedade geralmente é feita calculando o volume de ar que atravessa a amostra por uma unidade de tempo estipulada, comumente definida em mL/min. Por outro lado, calculando o tempo que demora um certo volume de ar a atravessar a amostra, é possível determinar também a sua lisura, sendo esta o inverso da rugosidade. A rugosidade constitui um parâmetro muito importante em papéis de impressão e escrita devido a estes serem revestidos com o intuito de melhorar as suas propriedades de impressão. Os métodos utilizados para a medição da rugosidade são o de Bendtsen (ISO 8791-2), Sheffield (ISO 8791-3) e Parker Print Surfer (ISO 8791-4). No caso da lisura, é vulgarmente utilizado o método de Bekk (ISO 5627).

A porosidade do papel consiste na existência de vazios da superfície, espaços entre as fibras e poros ou canais que atravessam o papel. Os papéis não revestidos geralmente apresentam uma porosidade moderada, diminuindo esta com o aumento do grau de revestimento. O valor da porosidade depende também do tipo de fibra do qual o papel é feito. Papel constituído por fibras curtas contribui para uma menor porosidade, devido à existência de uma maior compactação neste caso.

Através de tratamentos químicos de superfície é possível alterar a energia de superfície, a porosidade e a rugosidade do papel, como já foi acima referido. Estas características são fundamentais para a interação tinta-papel, influenciando como consequência a qualidade de impressão.

Os tratamentos de superfície mais utilizados atualmente são a colagem superficial e o revestimento.

2.2.1. Colagem superficial

A colagem superficial consiste numa operação em que se procede à aplicação, sob pressão, em ambas as faces do papel, de uma dispersão de amido catiónico que confere rigidez e resistência, e um agente de colagem em suspensão, que torna a superfície hidrofóbica e assim contribui para a diminuição da absorção de líquidos (Moutinho *et al.*, 2007). Este processo é realizado com o objetivo de melhorar certas propriedades do papel, nas quais se incluem a resistência superficial, a hidrofobicidade, a porosidade, a rugosidade e as propriedades óticas. Estas propriedades têm uma grande influência no espalhamento, penetração e secagem de tintas *inkjet*. A colagem superficial do papel pode também reduzir problemas de pó e de arrepelamento (*linting*) nos processos de impressão. Ultimamente têm sido encontradas alternativas às formulações convencionais, com a introdução de soluções à base de amidos modificados (Lipponen *et al.*, 2004).

A colagem superficial, apesar de menos dispendiosa do que o revestimento, tornando assim o papel mais barato, não permite impressões com qualidade elevada, o que só é possível recorrendo ao revestimento.

2.2.2. O revestimento

Ao longo dos anos, os papéis têm sofrido uma quantidade muito significativa de melhorias com vista a aperfeiçoar as suas propriedades. Cada vez mais, a perceção para o consumidor final, tanto ao nível de propriedades de impressão, como óticas e mecânicas, tem sido o principal indicador dos responsáveis por esta atividade. Para tal, foram estudados vários tipos de formulações e métodos de revestimento até à data.

O revestimento permite preencher as irregularidades e cobre a superfície do papel base, conferindo uma melhoria da qualidade de impressão. O amido, principalmente o catiónico, tem sido aplicado não só na matriz do papel, mas também como agente de superfície com vista a melhorar a rigidez e a resistência superficial do papel. A operação de revestimento consiste na aplicação de uma ou mais camadas sobre o papel base. A formulação a aplicar é dada por uma suspensão de múltiplos componentes, com o objetivo de alcançar as propriedades finais desejadas e também de não causar problemas durante o processo de revestimento. Após este processo é necessário secar o papel, podendo depois recorrer-se a uma calandragem para melhorar o brilho e aumentar a lisura. Por outro lado, este processo diminui a espessura e a

rigidez das folhas de papel. Para além disso, a calandragem diminui também a opacidade visto que, as fibras ao serem mais compactadas dificultam a capacidade do papel em espalhar a luz.

Como componentes principais utilizados na formulação de revestimento, destacam-se os pigmentos, que constituem entre 80 e 95% do peso seco da camada de revestimento (Lehtinen *et al.*, 2000). Outro componente importante é o ligante, que funciona como uma cola, ligando as partículas de pigmento entre si e entre estas e o papel. Contudo, este componente afeta a viscosidade, sendo usado em baixas quantidades, geralmente entre 5 a 20% em peso comparativamente à quantidade de pigmento. Podem também ser adicionados outros componentes como espessantes, dispersantes, branqueadores óticos e anti-espumas, porém sempre em quantidades muito baixas em peso, em relação ao teor de sólidos totais.

Como os pigmentos estão em maior quantidade nas formulações de revestimento, pode considerar-se que as características destes têm uma grande influência nas propriedades do revestimento. Propriedades como o tamanho de partícula afetam o seu empacotamento e também a lisura, brancura, opacidade e uniformidade do revestimento tendo assim um impacto na absorção da tinta e no brilho. O tipo de pigmento utilizado tem também uma grande influência nas características de impressão ao nível da cor, como é o caso da densidade de impressão e área Gamut.

2.3. Materiais utilizados no revestimento

- **A celulose**

A procura por produtos biológicos que funcionem como uma alternativa aos produtos fósseis tem sido um dos maiores desafios principalmente da última década. Estas alternativas podem ser uma solução para os problemas relacionados, por exemplo com o aquecimento global e conflitos geopolíticos, sendo por isso urgente a sua procura.

A celulose é composta por monómeros de glucose, sendo o polímero orgânico mais abundante na Terra, podendo ser encontrado em plantas, animais marinhos e também em algas (Sacui *et al.*, 2014). É também considerado um dos polímeros naturais mais fascinantes, sendo um material renovável largamente produzido por fotossíntese (Missoum *et al.*, 2013). Um esquema representativo da diferenciação das fibras de celulose até à molécula de celulose está presente na Figura 2.2.

2. Fundamentos Teóricos

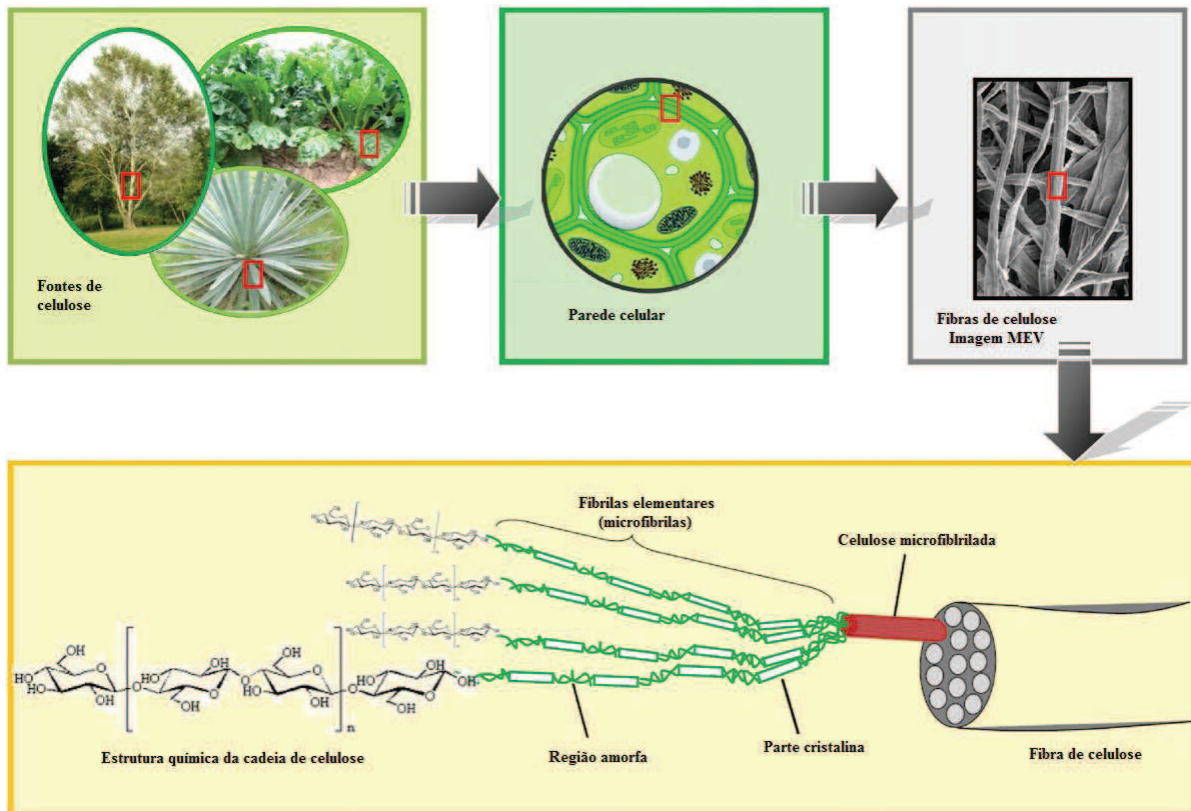


Figura 2.2 - Desde as fontes de celulose até às moléculas de celulose. (Adaptado de Lavoine *et al.*, 2012).

O estudo presente foca-se neste polissacarídeo, a celulose, mais propriamente na sua forma fibrilada: as nanofibrilas de celulose e as microfibrilas de celulose.

2.3.1. Nanofibrilas de celulose

Nanofibrilas de celulose (CNF) é um material constituído por fibras de celulose à escala nanométrica, com uma grande razão entre comprimento e espessura (Lavoine *et al.*, 2012). A dimensão e as características destas fibras podem variar de acordo com a origem da celulose e os métodos de produção (Siddiqui *et al.*, 2011). Consoante a origem seja de uma planta folhosa, resinosa ou não-madeireira, a percentagem de celulose, hemicelulose e lenhina difere, o que tem influência direta nas propriedades da fibra de celulose.

Quando se utilizam fibras com origem em plantas madeireiras (como no caso do eucalipto e do pinheiro), após cozimento *kraft* e branqueamento da pasta, perdem-se mais de metade das hemiceluloses e quase toda a quantidade de lenhina inicial por dissolução. A celulose, por outro lado, apesar de ficar parcialmente degradada não se dissolve, o que é favorável dado ser o material de interesse a reter. Contudo, e apesar de se perder grande parte, a quantidade de hemiceluloses também é favorável para tornar as fibras mais ligadas entre si. A lenhina, caso não seja removida, dificulta o acesso de reagentes à fibra. Estes aspetos mencionados

influenciam a capacidade de fibrilação das fibras, bem como os diferentes métodos de extração das CNF.

- Propriedades principais das CNF

Apresentam-se normalmente na forma de um gel viscoso devido a terem na sua composição uma grande quantidade de água (em alguns casos acima de 99% (w/w)) e ao mesmo tempo as fibrilas altamente ligadas. Apresentam também na sua estrutura tanto uma parte amorfa como cristalina e geralmente diâmetros na ordem dos 20-60 nm e comprimentos de várias dezenas de micrómetros.

O seu uso tem vindo a ser cada vez mais explorado numa vasta gama de aplicações devido às suas propriedades especiais, resumidas na Tabela 2.1.

É importante explorar algumas destas propriedades, com o intuito de conhecer melhor este material (Lavoine *et al.*, 2012).

Tabela 2.1 - Propriedades vantajosas das nanoceluloses.

Propriedades das nanoceluloses	✓ Elevado rácio entre diâmetro e comprimento;
	✓ Elevada área de superfície específica;
	✓ Baixo coeficiente de expansão térmica;
	✓ Transparência ótica;
	✓ Renovável;
	✓ Biodegradável;
	✓ Flexibilidade;
	✓ Baixo custo;
	✓ Baixa toxicidade.

Das propriedades referidas na Tabela 2.1 interessa destacar a área de superfície específica. Para além desta, as CNF podem tornar-se mais interessantes consoante o valor do seu grau de polimerização e a sua afinidade à água.

Área de superfície específica

Uma propriedade chave das CNF é a sua área de superfície específica. Esta é uma propriedade geralmente calculada recorrendo a ferramentas de modelação onde relacionam o comprimento e/ou o diâmetro das fibras. De acordo com Siqueira *et al.* (2010), a área de superfície específica

de CNF é cerca de 50 m²/g, o que é cerca de 10 vezes maior que a da fibra de celulose. É no entanto muito difícil medir esta propriedade devido à forte agregação das CNF depois de secas.

Grau de polimerização

Investigadores provaram recentemente que o grau de polimerização é bastante afetado por processos de desintegração, diminuindo o seu valor. Devido às CNF estudadas neste trabalho serem sujeitas a processos de oxidação, estas apresentam um menor grau de polimerização para um maior grau de oxidação. É também interessante notar que as propriedades de resistência do filme de nanocelulose diminuem com a diminuição do grau de polimerização.

Afinidade à água

Filmes de CNF e nanocompósitos de CNF são materiais muito interessantes ao nível das suas propriedades de barreira a gases. Contudo, devido à sua natureza hidrofílica, os filmes de CNF ainda absorvem uma certa quantidade de água e são ligeiramente permeáveis ao vapor de água (Lavoine *et al.*, 2012). Revestir com CNF tem ainda assim, um maior campo de interesse para melhorar as propriedades de barreira de materiais ao oxigénio (O₂) e a outros gases, o que tem levado investigadores a virarem a sua atenção para estes estudos de revestimento.

- Áreas de aplicação das CNF

As CNF, tal como os CNC (Nanocristais de celulose) têm vindo a ser utilizadas para o fabrico de uma vasta gama de produtos, muitos no ramo da medicina, tratamento de efluentes, entre outras áreas (Sacui *et al.*, 2014).

Apesar da variedade de aplicações deste material, uma das maiores áreas de aplicação das CNF é precisamente na indústria papelreira. Nesta área, as nanoceluloses podem ser utilizadas para produzir papéis com a matriz constituída exclusivamente – ou quase exclusivamente – por nanoceluloses, ou também aplicadas na superfície do papel.

Quando esta é utilizada como agente de revestimento apresenta uma grande vantagem ao fazer com que as nanofibrilas penetrem também na matriz do papel, reduzindo a porosidade deste. Como já foi referido anteriormente, existe uma grande quantidade de água presente nas CNF (o gel geralmente contém 1% (w/w) de material, com o restante a ser água), o que causa principalmente modificações nas propriedades mecânicas do papel após o revestimento.

- Produção de nanofibrilas

Os processos de produção de nanofibrilas podem ser divididos em métodos *Bottom-up* e *Top-Down*. Enquanto que nos métodos *Bottom-up* se parte de unidades de glicose para se chegar às nanofibrilas, nos métodos *Top-down* ocorre o oposto, ou seja, parte-se de algo maior (fibra) até chegar à nanofibrila. A Tabela 2.2 resume os principais processos que se enquadram em cada um dos métodos.

Tabela 2.2- Processos de produção de nanofibrilas (adaptado de Nunes, 2014).

Métodos <i>Bottom-up</i>	Métodos <i>Top-down</i>
<i>Electrospinning</i>	Homogeneização
CNF bacteriana	Microfluidização
	Moagem
	Hidrólise ácida
	Oxidação mediada por TEMPO

Os processos de produção diferem consoante o tipo, podendo ser biológico, químico, mecânico ou uma combinação de processos. Sendo que os processos de produção das CNF utilizadas neste trabalho se basearam num pré-tratamento por oxidação mediada por TEMPO seguida por uma homogeneização, apenas esses serão descritos pormenorizadamente neste capítulo.

A oxidação mediada por TEMPO (radical 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl) consiste na oxidação das fibras de celulose num sistema reacional constituído por TEMPO, brometo de sódio (NaBr) e hipoclorito de sódio (NaClO). Este mecanismo tem como objetivo facilitar a separação das fibrilas. Isto acontece pois estas sofrem repulsão electrostática provocada pela oxidação bastante seletiva do carbono 6 dos grupos hidroxilos primários da celulose. Na oxidação são introduzidos grupos aldeídos e grupos funcionais carboxílicos com carga negativa. Quando se verifica uma agitação homogénea do sistema, os grupos aldeídos são completamente oxidados a grupos carboxílicos (Saito *et al.*, 2004).

A oxidação mediada por TEMPO é realizada a pH entre 10 e 11, a temperatura ambiente e a pressão atmosférica, sendo que é adicionada uma quantidade determinada de hidróxido de sódio (NaOH) para manter o sistema alcalino. O NaClO funciona como um ativador que dá início à reação, oxidando o NaBr a NaBrO. Tanto o TEMPO, como o NaClO e o NaBrO provocam a formação de grupos carboxílicos, sendo que o primeiro apresenta função de catalisador. O

2. Fundamentos Teóricos

estado de oxidação das fibras é determinado pela concentração de grupos carboxílicos uma vez que, o aumento do grau de oxidação leva a um aumento da concentração de grupos carboxílicos.

A homogeneização consiste em fazer passar uma suspensão aquosa de fibras de celulose, a baixas concentrações (entre 1 e 2%) num homogeneizador (Figura 2.3) a alta pressão e a uma temperatura a rondar os 65°C (Alcalá *et al.*, 2013). As fibras são sujeitas a grandes forças de impacto e cisalhamento, bem como a elevadas quedas de pressão, o que provoca a microfibrilação das paredes das fibras. É no entanto, aconselhável que a suspensão de fibras passe mais que uma vez por este estágio, com vista a ter um bom grau de fibrilação.



Figura 2.3 - Homogeneizador mecânico utilizado para produzir as nanoceluloses estudadas.

A utilização de métodos químicos seguidos de tratamentos mecânicos permite produzir fibras à nano-escala com baixo custo, porém as fibras têm uma grande variedade de distribuição de tamanhos e não apresentam boa dispersividade (Hamada, 2010).

2.3.2. Microfibrilas de celulose

No início dos anos 80, Herrick *et al.* (1983) e Turbak *et al.* (1983) propuseram metodologias para preparar e isolar materiais microfibrilares a partir de fibras de madeira. As microfibrilas de celulose (CMF) são obtidas tal como as CNF a partir da madeira, contudo com muito menos consumo de energia e utilizando na maioria dos casos um pré-tratamento enzimático. Isto contribui para que as microfibrilas apresentem maior dimensão do que as nanofibrilas e também uma maior distribuição de tamanhos. Este é um material que apresenta interesse para aplicações papeleiras tais como: agente de resistência em seco, material para barreira de oxigénio em

embalagens, aditivo em revestimentos e como agente de resistência de superfície (Ankerfors, 2013).

As CMF podem apresentar-se sob a forma de uma dispersão muito heterogénea o que, para a aplicação que se pretende neste trabalho, se afigura como uma grande desvantagem, tanto na sua aplicação como na sua aparência final.

Devido às suas propriedades físicas e químicas, tanto as CMF como as CNF podem ser utilizadas numa vasta gama de aplicações. Como já foi referido anteriormente, estes compostos celulósicos apresentam grandes capacidades para se tornarem, ainda mais, em compostos de referência. Tal facto é comprovado pelos excelentes resultados tanto ao nível de materiais compósitos, como em filmes de alta resistência, modificação de reologia, adição de resistência em papéis e na floculação, retenção de partículas, entre outros. As fibrilas de CMF e CNF apresentam uma grande superfície específica e conseguem formar uma rede mesmo em suspensões aquosas muito diluídas (Korhonen e Laine, 2014).

A utilização de CMF neste trabalho tem como objetivo perceber se existem ganhos em relação à utilização de CNF visto poderem ser obtidas a menor custo. Caso se verifique que não melhoram as propriedades importantes para este estudo, será necessário verificar se mais fracas propriedades compensam face ao menor custo de produção das CMF. Importante também será verificar se as propriedades mecânicas do papel são melhoradas com a utilização de microceluloses, como divulgado na literatura (Syverud *et al.*, 2008).

2.3.3. Amido

O amido é um composto já utilizado em larga escala há muitos anos na indústria papelreira, sendo no momento o terceiro componente mais predominante em peso nesta indústria, apenas superado pela fibra celulósica e por pigmentos minerais.

No fabrico de papel, o amido é utilizado em três áreas de aplicação: agente de colagem interna em húmido, agente de colagem superficial e no revestimento.

O amido é geralmente adicionado na parte húmida da máquina de papel para servir como uma ajuda de retenção de finos, fibras e cargas. Neste contexto, apesar de poder ser utilizado amido nativo, o amido catiónico é utilizado preferencialmente como aditivo, dado que sendo carregado

positivamente este vai atrair as fibras celulósicas e os *fillers* carregados negativamente. Esta adição vai aumentar as ligações fibra-fibra e fibra-*filler*, o que promove um maior grau de retenção de *filler* bem como um aumento de resistência da folha.

No entanto, grande parte do amido utilizado nesta indústria é aplicado como agente de colagem superficial. O objetivo da colagem superficial passa por melhorar as propriedades de superfície, com vista a obter-se uma superfície melhor para escrita e impressão. Nesta secção da máquina, o amido é adicionado sob a forma oxidada (contendo grupos carboxilos ionizados) devido à boa formação de filme. Contudo, quando o papel é reciclado, esta forma oxidada com cargas negativas, pode agir como um dispersante e contribuir para a perda de *filler* e do próprio amido para os resíduos, o que constitui um problema ambiental. Devido a este facto, têm sido encontrados substitutos, sendo que o amido catiónico tem vindo a ganhar grande popularidade.

Como agente de revestimento, o amido é utilizado como um agente de ligação de pigmentos entre si e entre estes e o papel. O amido a aplicar como revestimento necessita de apresentar baixas viscosidades para facilitar o processo de revestimento em si, ao invés do utilizado em outros segmentos na indústria do papel. Isto acontece pois para além da necessidade da presença de uma grande quantidade de amido no revestimento de forma a promover as ligações com o pigmento, é essencial criar um filme que revista uniformemente o papel (URL 1). Para isso, é então necessário existir um equilíbrio entre a quantidade de amido necessária e a facilidade com que é aplicado.

2.3.4. Carbonato de cálcio precipitado

O carbonato de cálcio precipitado (CaCO_3), comumente conhecido pela sua sigla PCC, tal como o caulino, o talco e o dióxido de titânio, é utilizado na indústria do papel como material de enchimento. O CaCO_3 apresenta diversas vantagens, como por exemplo: ter uma brancura mais elevada do que o caulino, excelente opacidade, sendo especialmente útil na preparação de papel em condições alcalinas porque também permite neutralizar os ácidos hexenurónicos resultantes da reversão de brancura, o que provoca o envelhecimento.

O carbonato de cálcio, estando disponível em larga escala a partir da natureza, assume-se como um composto que pode ser obtido a relativamente baixo custo. O carbonato de cálcio precipitado, quando é sintetizado por processos de calcinação, hidratação e carbonatação, permite obter um produto com maior brancura, opacidade e maior recetividade de tinta, do que o carbonato de cálcio natural (GCC) que é obtido por moagem do calcário. Para além disso, o

PCC obtido por calcinação, hidratação e carbonatação possibilita ter um maior controle de formas e tamanhos, o que leva a um aumento das exigências do mercado. Um maior controle do tamanho médio de partícula e da distribuição de tamanhos e forma das mesmas, são fatores muito importantes no que diz respeito ao enchimento, bem como na sua aplicação à superfície do papel como agente de revestimento. Estudos demonstram que uma distribuição homogênea de PCC como revestimento à superfície do papel contribui para um aumento da brancura do papel e da tinta, o que leva a um aumento intrínseco das propriedades óticas e de impressão (Cho *et al.*, 2007).

2.4. Impressão dos papéis revestidos

A produção a larga escala de papéis, nomeadamente de impressão e escrita, é feita com o intuito de passarem quase sempre por processos de impressão. A impressão permite a transferência de informação para o papel (substrato), que terá como posterior objetivo a sua visualização.

Existem dois principais grupos para impressão: a digital e a mecânica. Algumas diferenças entre elas podem ser visualizadas na Tabela 2.3 (Ramos, 2005).

Tabela 2.3 - Principais diferenças entre métodos de impressão.

Métodos de impressão	Digital	Mecânica
Modo de aplicação	- Material aplicado através de cargas electrostáticas, transferência térmica, transferência magnética ou jato de tinta. - Fluxo de gotas de tinta que são lançadas por um injetor.	- Utilização de um prato de impressão com tinta ou um portador de imagem para produzir muitas reproduções iguais sobre um substrato, utilizando prensas de impressão. Utiliza pressão para transferir imagem para o papel.
Utilização	- Uso doméstico / escritórios	- Larga escala (exemplo: jornais, revistas)
Vantagens	- Permite alteração da imagem / informação, em diferentes páginas; - Elevada qualidade de impressão quando necessário; - Método muito versátil.	- Mais barato face ao elevado número de tiragens;
Desvantagens	- Método mais lento; - Possível ocorrência de entupimento de injetores por coagulação de tinta;	- Relativa baixa qualidade de impressão em suporte jornal; - Necessário pessoal especializado para utilizar equipamentos.

A impressão é um processo que assenta na interação entre a tinta e o papel. Esta interação pode ser afetada tanto por características da tinta como do papel.

A impressão mais utilizada quando o substrato é o papel de impressão e escrita é a impressão do tipo digital. Dentro do método de impressão digital, interessa focar a tecnologia de impressão *inkjet*.

2.4.1. A impressão *inkjet*

Na impressão *inkjet* a informação é transmitida para o substrato através de um fluxo de gotas lançadas através de um injetor (Figura 2.4). Esta interação entre a tinta e o substrato forma uma imagem, a qual está relacionada com a resolução da impressora e é determinada pela quantidade de pontos individuais impressos. Quanto mais unidos e pequenos forem os pontos, maior será a definição da imagem.

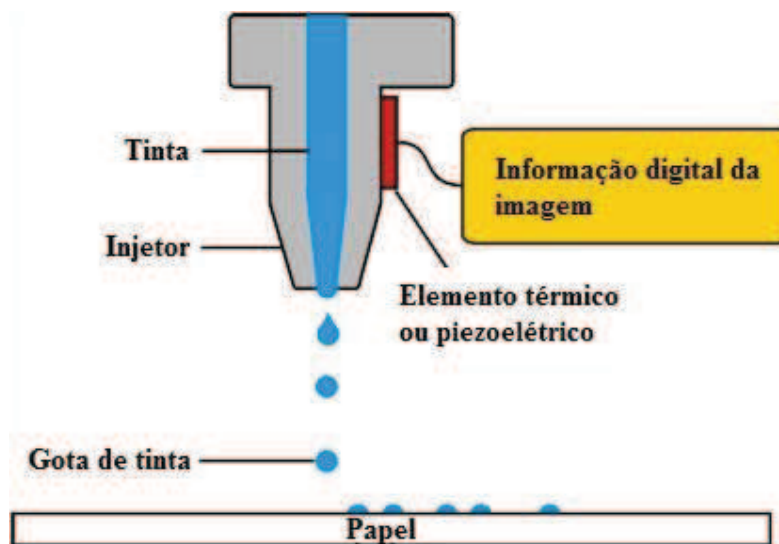


Figura 2.4 - Representação simplificada da tecnologia *inkjet* (adaptado de URL 2).

A impressão *inkjet*, o método mais utilizado em lares e escritórios, divide-se em fluxo contínuo e *drop on demand*, DOD. A impressão com fluxo contínuo permite velocidades de impressão maiores em comparação com a DOD. Porém, esta última é mais utilizada no uso doméstico.

A impressão *inkjet drop on demand* difere da de fluxo contínuo em primeiro lugar precisamente por o fluxo não ser contínuo. A pressão que faz com que a gota saia do injetor é somente feita quando existe informação fornecida digitalmente (através por exemplo de um computador) para o fazer. Por outro lado, o funcionamento desta tecnologia além de ser mais simples, difere da de fluxo contínuo devido a utilizar impulsos térmicos, com recurso a pulsos elétricos. Cada tinta apresenta uma reação diferente quando sujeita a diferentes temperaturas. Assim, consoante a informação fornecida digitalmente, são dados pulsos elétricos que aquecem as tintas, fazendo

com que as que se pretendem utilizar vaporizem. Estas ao formar bolhas, são forçadas a sair da cabeça de impressão sendo depositadas no substrato - o papel.

Esta tecnologia também pode utilizar processos piezoelétricos para deposição das tintas ao invés dos térmicos acima mencionados. Porém, este é um processo muito menos utilizado.

As tintas utilizadas possuem dois grandes constituintes: o material (que dá a cor) e o veículo. Para dar cor são utilizados dois tipos de substâncias: corantes e pigmentos. Os corantes têm como característica serem solúveis no veículo, o que origina soluções. Os pigmentos são insolúveis no veículo, pelo que originam suspensões. O veículo utilizado pode ser orgânico ou aquoso, sendo este último o usado em tintas *inkjet*.

2.4.2. Qualidade de impressão

A qualidade de um papel para impressão pode ser caracterizada por dois parâmetros principais: a *runnability* e a imprimabilidade.

A *runnability* está relacionada com a quantidade de impressões produzidas e traduz-se na facilidade/velocidade com que o papel em análise passa pelo processo de impressão sem causar perturbações nem paragens na impressora. A *imprimabilidade* encontra-se relacionada com a qualidade das impressões obtidas, pelo que mede a capacidade que o papel em análise tem para reproduzir imagens com qualidade e uniformidade aceitáveis.

Relativamente à qualidade de impressão, o desempenho final do papel está dependente, além das tintas, das propriedades da matriz fibrosa e das características da superfície do papel. Estas propriedades e características dependem do tipo de fibra utilizada, dos tratamentos aplicados, do processo de refinação da fibra, bem como dos produtos empregues em todos os processos de produção do papel.

A qualidade de impressão, não sendo algo fácil de perceber a “olho nu” necessita de testes quantificáveis para a avaliar, sendo que um conjunto de medições tem que ser feitas com vista a determinar quais as formulações mais promissoras. Neste trabalho, de entre as várias propriedades que se poderiam medir para avaliar a qualidade de impressão serão apenas consideradas a área Gamut e a densidade ótica do Preto.

A interação entre a tinta e o papel tem uma grande importância quando se pretende avaliar a qualidade de impressão. Fatores como a molhagem da superfície do papel, o espalhamento da tinta, a absorção / penetração da tinta e a penetração e / ou evaporação do solvente são fundamentais para aferir se estamos perante um bom processo de impressão.

2.5. Propriedades do papel

2.5.1. Propriedades de resistência e estruturais do papel

Como já referido anteriormente, é importante perceber como o tratamento de superfície (neste caso o revestimento) e formulações utilizadas podem influenciar algumas propriedades finais do papel nomeadamente resistência à tração e permeabilidade ao ar.

As propriedades de resistência mecânica do papel são muito importantes sempre que este deve resistir a um esforço aplicado, seja manualmente ou seja ao passar pela máquina de impressão. A forma como o papel deve resistir à ação de forças externas, como humidade e calor, depende principalmente da sua composição fibrosa, do grau de refinação das fibras e da sua formação. Depende também de outros fatores, como a gramagem do papel, a flexibilidade das fibras individuais, a espessura das fibras e o grau de humidade do papel. Existem vários tipos de ensaios de resistência que podem ser feitos no papel, como por exemplo a resistência à tração, resistência ao rasgamento e resistência ao rebentamento. Relativamente à resistência à tração esta é definida como a força requerida para a rutura de uma folha de papel de determinada largura (normalmente 15 mm) quando submetida a uma tração exercida nas suas extremidades nas condições indicadas no ensaio, a velocidade constante (Norma ISO 1924-2). Esta é uma propriedade bastante importante para este tipo de papel (impressão e escrita), devido às forças a que fica sujeito aquando da impressão, mas também quando é manipulado manualmente. A gramagem sendo das propriedades mais importantes quando se pretende especificar um papel, define-se como a massa de papel por unidade de área, sendo expressa em g/m^2 . Afeta diretamente tanto as propriedades mecânicas do papel (acima referidas), bem como as propriedades óticas. A espessura é uma propriedade difícil de avaliar ao nível experimental, principalmente devido a nem sempre ser possível obter uniformidade dos revestimentos efetuados. Esta define-se como a distância perpendicular entre duas faces da folha de papel, sendo geralmente medida em micrómetros, μm . Por último, relativamente à permeabilidade ao ar, este é um indicador do grau de porosidade existente no papel. Permite saber a quantidade de fluxo de ar que atravessa a folha de papel quando sujeita a uma diferença de pressão entre as

duas faces. Tem unidades de $\mu\text{m}/\text{Pa}\cdot\text{s}$, sendo influenciada tanto pela matriz interna do papel, bem como pelo tipo de tratamento de superfície, neste caso pelo revestimento aplicado.

Com a alteração do tipo de revestimento e dos compostos utilizados, é pretendido que as propriedades de resistência mecânica, nomeadamente a resistência à tração, sejam melhoradas. Na prática, para o desempenho de um papel com fim determinado, só um tipo de ensaio mecânico pode não ser significativo para poder deduzir se o papel reúne as condições necessárias para a sua utilização.

2.5.2. Propriedades de superfície do papel

Das propriedades que permitem estudar a superfície do papel, neste trabalho avaliou-se a rugosidade e o carácter hidrofílico da superfície.

A rugosidade, medida inversa da lisura, pode ser medida através de métodos direto ou indiretos. Os métodos diretos utilizam o contacto ou interação de luz com a superfície do papel, como é o caso da perfilometria ótica, onde se faz um varrimento da superfície do papel.

Os métodos indiretos baseiam-se no escoamento de ar, quantificando-o pelo fluxo de ar que atravessa a amostra, medindo o volume de ar por minuto (mL/min). Exemplos de métodos indiretos de medição da rugosidade são o de Bekk e o de Bendtsen.

2.5.3. Propriedades óticas do papel

Um dos fatores mais importantes para o consumidor de papel prende-se com a qualidade do papel em termos visuais, medida por propriedades como a brancura, a cor, a opacidade e o brilho de manchas impressas. Neste trabalho, avaliou-se como o revestimento influencia a brancura ISO e a opacidade do papel base. A brancura ISO é função da absorção e da dispersão da luz. Sabe-se que quanto mais branca for a superfície do papel maior será a reflectância da luz incidente, pelo que o teste de brancura mede exatamente a luz refletida a um comprimento de onda de referência (457 nm). A brancura é muito importante nos papéis de impressão e escrita pelo facto de o contraste das cores impressas ser favorecido.

A opacidade é uma medida da quantidade de luz que atravessa o papel. Quando a opacidade é baixa vê-se claramente na face do papel oposta à incidência de luz, uma certa quantidade de luz

2. Fundamentos Teóricos

transmitida. Para esta propriedade é importante a estrutura interna do papel, bem como a de superfície e portanto do tratamento de superfície aplicado.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

3.1.1. O papel

Sendo o objetivo do presente trabalho o de perceber como e o quanto as propriedades de impressão, óticas e mecânicas de papéis de impressão e escrita podem ser melhoradas recorrendo a novas formulações de revestimento com base em celulose nano e microfibrilada, foi importante, numa primeira instância, obter os papéis que serviram de suporte para os revestimentos. Estes são papéis base, fornecidos pelo Instituto de Investigação da Floresta e Papel (RAIZ), sem qualquer tratamento de superfície. Estes papéis, em formato próximo de A3, foram medidos e pesados, sendo depois levados para o Departamento de Engenharia Química, onde foram feitos os revestimentos.

3.1.2. Materiais utilizados para os revestimentos

Para os revestimentos feitos em laboratório foram utilizados diferentes materiais e compostos. De forma a conhecer a influência destes materiais nas propriedades dos papéis revestidos foram aplicadas na superfície dos mesmos várias formulações na forma de mono ou dupla camada (subcapítulo 3.2).

As CNF utilizadas para o presente estudo foram produzidas a partir de pasta branqueada de eucalipto *E. globulus* refinada ($^{\circ}$ SR \approx 32), com um pré-tratamento por oxidação com hipoclorito de sódio (NaClO) mediada com quantidades catalíticas de TEMPO (radical 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl) e brometo de sódio (NaBr). Após o tratamento químico, as fibras foram sujeitas a tratamento mecânico com duas passagens num homogeneizador, a 1500 bar.

Foram usadas duas amostras diferentes de nanofibrilas de celulose (CNF), em função do pré-tratamento químico, conforme indicado na Tabela 3.1.

3. Materiais e Métodos

Tabela 3.1 - Nanofibrilas de celulose utilizadas nos revestimentos de papel.

Amostra	CNF 4R2P	CNF 11R2P
Tratamento químico (mmol de NaClO / g de fibra)	3.6	10.8
Tratamento mecânico no homogeneizador	1 passagem a 500 bar +	1 passagem a 1000 bar
Consistência (%)	1.11	0.79
Rendimento de produção de nanofibra* (%)	92	96

* Procedimento de medição no Anexo A

Ambas as amostras apresentam-se na forma de gel homogêneo. No processo de produção das CNF, na fase de passagem pelo homogeneizador, o aumento do número de passagens aumenta a viscosidade da suspensão, pelo que se deve ter maior atenção à concentração da mesma, de modo a facilitar a passagem das fibras pelo equipamento e evitar um bloqueio. Desta forma constatou-se que a concentração da suspensão de CNF não deve ser muito superior a 1% (Nunes, 2014). As CNF com referência 4R2P, contrariamente às CNF com referência 11R2P, necessitam de uma agitação mecânica mais vigorosa, antes de aplicadas nas formulações de revestimento, devido ao valor relativamente elevado da consistência obtida (1.11 %), pelo que se optou por baixar esta consistência até um valor próximo das CNF 11R2P, por adição de água ultrapura (milipore).

As microfibrilas de celulose (CMF) utilizadas neste trabalho estão sumariamente apresentadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Microfibrilas de celulose utilizadas no revestimento de papel.

Amostra	CMF 2P	CMF 4P
Tipo de pré-tratamento	Enzimático	
Tratamento mecânico no homogeneizador	2 passagens a 1500 bar	4 passagens a 1500 bar
Consistência (%)	1.57	1.53
Rendimento de produção de nanofibra* (%)	7.58	14.03

*Procedimento de medição no Anexo A

Como se constata, a percentagem de material microfibrilar é muito menor do que no caso das CNF.

Estas CMF, não foram caracterizadas, pois verificou-se não serem adequadas para o revestimento, devido a este não ter formado um filme homogêneo.

O amido utilizado no presente trabalho é um amido catiónico, na forma de pó. O amido, já vulgarmente utilizado tanto na matriz do papel como adicionado à superfície como agente de colagem superficial, foi usado neste estudo para comparar o seu efeito com o das CNF, e ver se quando utilizado em conjunto com as CNF se obteriam melhores resultados.

Estas CMF, não foram caracterizadas, pois verificou-se não serem adequadas para o revestimento, devido a este não ter formado um filme homogêneo.

O amido utilizado no presente trabalho é um amido catiónico, na forma de pó. O amido, já vulgarmente utilizado tanto na matriz do papel como adicionado à superfície como agente de colagem superficial, foi usado neste estudo para comparar o seu efeito com o das CNF, e ver se quando utilizado em conjunto com as CNF se obteriam melhores resultados.

Para os revestimentos foram utilizadas duas amostras de carbonato de cálcio precipitado (PCC), identificadas como PCC “Newfill” e PCC “Megafill”, diferindo estas no tamanho das partículas. Enquanto que o PCC “Newfill” é caracterizado por tamanhos de partícula maiores e mais utilizados na matriz do papel, o “Megafill” apresenta tamanhos de partículas mais pequenos, sendo mais utilizado em tratamentos de superfície. Ambos apresentam hábito escalenoédrico, bem como um potencial zeta ligeiramente positivo. Contudo, o PCC não tem potencial para estabelecer ligações com as fibras, sendo, no caso dos revestimentos, principalmente utilizado para tapar os poros das folhas para a aplicação posterior das CNF. Na

Tabela 3.3 estão representados os valores médios e os desvio padrão dos tamanhos de partículas e dos potenciais zeta das amostras de PCC utilizadas.

Tabela 3.3 - Tamanhos de partículas e potencial zeta dos PCC utilizados.

	Tamanhos de partículas (μm)	Potencial zeta (mV)
PCC “Newfill”	4.39 ± 0.09^1	8.67 ± 1.36
PCC “Megafill”	3.99 ± 0.11	11.06 ± 1.05

No presente estudo, o PCC é utilizado na maioria das amostras sempre na primeira camada de revestimento e sempre em conjunto com CNF, ou com CMF, ou com amido. Estes três últimos funcionam como agentes de ligação do PCC ao papel, devido à sua capacidade de estabelecerem ligações por *bridging* através de pontes de hidrogénio. Por outro lado, ligam-se eles próprios também às fibras do papel.

3.2. Metodologias

3.2.1. Preparação das amostras a utilizar nos revestimentos

Depois de determinadas as consistências das dispersões/suspensões de nano e de microceluloses, foi possível preparar as formulações para os revestimentos.

As formulações utilizadas para os revestimentos na primeira camada diferiram de acordo com o enunciado na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 - Formulações utilizadas como primeira camada de revestimento.

Formulação	Composição (% (w/w))	
PCC + CNF	90 % PCC	10 % CNF
PCC + CMF	90 % PCC	10 % CMF
PCC + Amido	90 % PCC	10 % Amido
CNF + Amido	10 % CNF	90 % Amido
CNF	-	

A quantidade de amostra preparada para os revestimentos foi calculada sempre de acordo com a sua consistência, o número de revestimentos pretendido e o tipo de barra utilizada nos mesmos. Na Tabela 3.5 encontram-se representadas as quantidades utilizadas em função da

¹ Nota: Neste trabalho, sempre que a média for de três ou mais valores, apresenta-se o desvio padrão.

barra no revestimento: 5 mL de formulação quando se usa a barra lisa e 10 mL quando se usa a barra 35. A preparação de cada tipo de amostra teve de ser feita de uma forma rigorosa e seguindo sempre o mesmo procedimento, com vista a evitar mais uma variável nos resultados obtidos.

Tabela 3.5 - Quantidade de formulações utilizada no procedimento em função da barra usada

Formulação	Barra utilizada	Quantidade necessária de formulação (mL)
PCC + CNF	Lisa	5
PCC + CMF		
PCC + Amido		
CNF + Amido	35	10
CNF	Lisa	5
	35	10

Devido à sua baixa viscosidade, as CNF 11R2P utilizadas para os revestimentos, foram agitadas somente com a barra magnética, a temperatura ambiente. De notar que quando foi utilizado PCC juntamente com as CNF, o tempo de agitação magnética variou devido à formação de aglomerados de PCC e à necessidade de ainda assim assegurar uma boa dispersão.

Devido à sua consistência ser mais elevada do que a das CNF 11R2P, as CNF 4R2P apresentam à partida maior viscosidade, o que dificulta a sua agitação e conseqüente preparação para aplicar como revestimentos. Foi então necessário, como já foi explicado, baixar a consistência para 0.8%, valor próximo da consistência das CNF 11R2P, com vista a facilitar a agitação. Esta diminuição forçada da consistência levou a um aumento da quantidade de água (condição indesejável pois enfraquece o papel, mas necessária para um revestimento mais homogêneo).

Uma forma de tentar contornar a difícil agitação destas nanoceluloses, foi a de aumentar a temperatura do meio em agitação para aproximadamente 40°C.

As metodologias utilizadas para a preparação de ambas as amostras, após pesagem das mesmas, encontram-se sumariadas na Tabela 3.6.

Tabela 3.6 - Passos e tempos usados na preparação das diferentes CNF previamente ao revestimento.

Amostra	Passos		
	1. Agitação magnética	2. Banho de ultra-sons	3. Agitação magnética
CNF 4R2P	30 min (40°C)	20 min	30 min (40°C)
CNF 11R2P	20 min	10 min	20 min

De notar que para encontrar a metodologia considerada mais indicada para a preparação das CNF 4R2P foi necessário fazer bastantes testes preliminares.

A preparação das CMF foi feita de forma análoga ao procedimento seguido para a preparação das CNF 11R2P. Contudo, por se tratar de uma suspensão com partículas de CMF visíveis e com grande dispersão de tamanhos, este procedimento, tal como o utilizado na preparação das CNF 4R2P, não conduziu ao efeito desejado. Apesar da difícil preparação, as CMF foram ainda assim aplicadas na superfície do papel de modo a verificar o seu comportamento ao serem utilizadas como possível revestimento

O procedimento utilizado para a preparação de suspensão de amido catiónico, disponível no Anexo B, foi adaptado de um procedimento usado à escala piloto pelo Instituto de Investigação da Floresta e Papel (RAIZ). Neste procedimento é crucial ter muito cuidado com a agitação e com o controlo da temperatura (agitação constante e sem baixar dos 50°C), com vista a manter a mistura com condições adequadas para o revestimento, ou seja, sem formar um gel. Com a mistura pronta, esta é aplicada no papel, sempre tendo em atenção para não baixar a temperatura dos 50°C.

3.2.2. Operação com máquina de revestimento

Para os revestimentos deste trabalho foi utilizada uma máquina laboratorial de revestimento do Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra. Esta máquina (Figura 3.1) possui várias barras para revestir que variam no que diz respeito à presença de veios: barras completamente lisas e barras que apresentam diferentes tipos de veios com variação na sua altura e largura. Nesta máquina é também possível variar a velocidade de passagem da barra, bem como a intensidade de infravermelhos aplicados após o revestimento para uma secagem mais rápida. A velocidade padrão utilizada para a grande maioria dos revestimentos foi de 6 m/min. Os papéis a revestir envolvem placas metálicas, para estarem bem esticados aquando dos revestimentos.



Figura 3.1 - Máquina de revestimento utilizada.

3.3. Ordem de trabalhos e equipamentos utilizados na caracterização dos papéis revestidos

Após os revestimentos foi necessário caracterizar os papéis revestidos. Os equipamentos utilizados foram gentilmente disponibilizados pelo RAIZ. Os ensaios efetuados a cada folha foram feitos seguindo as normas indicadas na Tabela 3.7.

Tabela 3.7 - Lista dos ensaios usados para a caracterização das folhas revestidas.

Ensaio de caracterização efetuados
Gramagem (norma ISO 536:1995)
Espessura (norma ISO 534:1998)
Propriedades óticas (brancura, opacidade e área Gamut) (normas TAPPI 527 e TAPPI 524)
Permeabilidade ao ar (Gurley) (norma ISO 5636-5:2003)
Rugosidade (Bendtsen) (norma ISO 5636-5:2003)
Propriedades mecânicas (tração, rasgamento* e rebentamento*) (norma ISO 1924-:2008)
Densidade Ótica do Preto (norma TAPPI 527 om-94)

*ensaios efetuados apenas a algumas folhas.

Na Figura 3.2 é possível visualizar alguns dos equipamentos utilizados para os ensaios de caracterização.

3. Materiais e Métodos

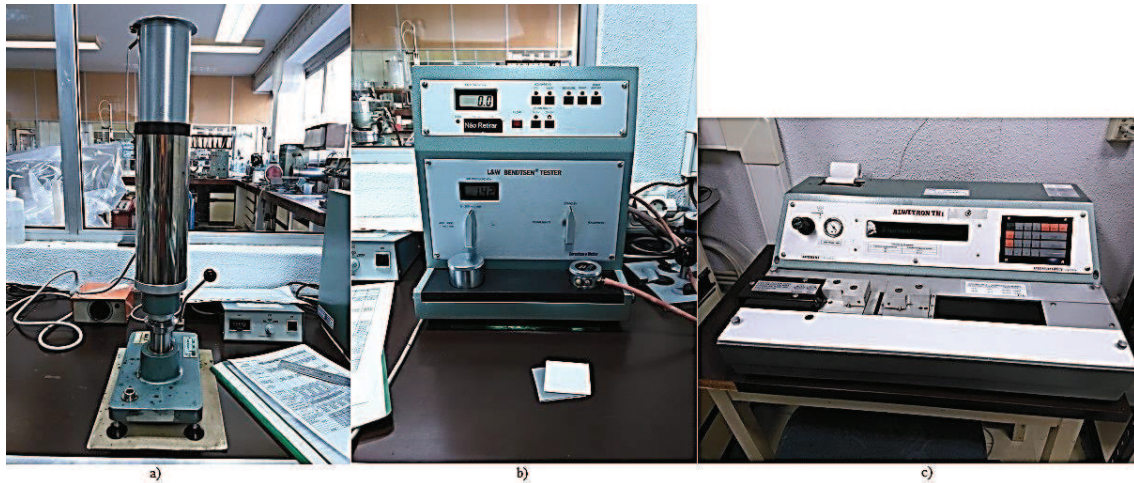


Figura 3.2 - Equipamentos utilizados para a caracterização de papéis revestido: a) Resistência ao ar, Gurley; b) Rugosidade de Bendtsen; c) Resistência à tração.

Como o objetivo deste trabalho passa por avaliar principalmente a possível melhoria da qualidade de impressão, é importante dar maior foco a este aspeto.

A impressão das folhas revestidas foi feita numa impressora HP Photosmart Pro B8850, disponível no RAIZ, utilizando para tal uma máscara de teste igual para todas as folhas (Figura 3.3), sendo depois as mesmas devidamente condicionadas em ambiente adequado (temperatura de $23^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ e humidade relativa de $50\% \pm 2$). A avaliação dos parâmetros de qualidade de impressão foi sempre feita no mínimo depois de 3 horas de condicionamento, utilizando os espectrofotómetros Eye One e QEA PIAS II (Figura 3.4). Enquanto o primeiro permite medir a área Gamut, o segundo mede as densidades óticas em várias cores, sendo a de interesse para este trabalho a do Preto.



Figura 3.3 - Máscara utilizada na impressora HP Photosmart Pro B8850 para a caracterização das folhas revestidas.



Figura 3.4 - Equipamentos usados para avaliar os parâmetros de qualidade de impressão: a) Eye One; b) QEA PIAS.

Ainda no RAIZ, e numa última fase do trabalho, foi estudada a penetração da água nas folhas revestidas. O equipamento utilizado para o efeito foi o *Surface & Sizing Tester* (EST 12 – emtec), representado na Figura 3.5.



Figura 3.5 - Representação de um teste feito no equipamento *Surface & Sizing Tester*.

Já no Departamento de Engenharia Química foi possível medir o ângulo de contacto com a água no equipamento OCA20 da Data Physics Instruments, utilizando para tal o método da gota Sésil e o método de Young-Laplace para definir o contorno da gota. Nestes ensaios foi utilizado um pequeno utensílio que permitiu ter sempre as folhas bem esticadas e o volume de

gota injetado foi de 10 µL. Naturalmente, as medições foram realizadas com o lado revestido da folha virado para cima, ou seja para a gota.

3.4. Técnicas de caracterização das nanoceluloses

Com vista a caracterizar os papéis revestidos laboratorialmente, foi necessário analisar em primeiro lugar as formulações aplicadas nos revestimentos, e mais especificamente as nanoceluloses usadas nessas formulações. Estas foram caracterizadas em termos de concentração de grupos carboxílicos, potencial zeta e distribuição de tamanhos de partícula.

3.4.1. Teor de grupos carboxílicos

Durante a oxidação das fibras, consequência da adição de NaClO, os grupos hidroxilos são convertidos em grupos aldeídos e carboxílicos, como já foi referido anteriormente. Os grupos carboxílicos de cada uma das duas amostras de CNF foram determinados recorrendo a uma titulação condutimétrica (procedimento disponibilizado no Anexo C). Os gráficos referentes a estes testes estão presentes em anexo, para uma melhor perceção da evolução de titulação (Anexo D).

A determinação da concentração dos grupos carboxílicos é feita em duas etapas: primeiro determinam-se os pontos de equivalência traçando a curva de Condutividade (mS/cm) vs. Volume de NaOH (mL) e, posteriormente calcula-se a concentração de grupos carboxílicos através da seguinte equação:

$$[COOH] = \frac{V_2 - V_1}{m} \times C_{NaOH}$$

onde, [COOH] é a concentração de grupos carboxílicos (mmol/g), $(V_2 - V_1)$ representa o volume de NaOH adicionado entre os pontos de equivalência (mL), C_{NaOH} é a concentração de NaOH (mmol/mL) e m a massa seca de amostra de CNF ou de CMF utilizada (g).

3.4.2. Potencial Zeta e tamanhos de partícula

O potencial zeta é um indicador útil que pode ser utilizado para estudar a estabilidade de suspensões ou emulsões coloidais. Quanto maior em valor absoluto (positivo ou negativo) for o potencial zeta, maior será a estabilidade da suspensão. Considera-se que são instáveis as suspensões que apresentam valores de potencial zeta menor que 30 mV (em valor absoluto)

(Greenwood, 1999). Para o caso das nanoceluloses utilizadas, sabe-se que, após tratamento químico e consequente conversão de grupos hidroxilos em grupos aldeídos e carboxílicos, uma maior concentração de grupos carboxílicos confere uma carga mais negativa às fibras, levando a um potencial zeta mais negativo. O potencial zeta das CNF utilizadas nos revestimentos foi calculado por eletroforese no Zetasizer, inserindo a amostra numa célula capilar, e fazendo passar um feixe de luz através da célula (Procedimento no Anexo E). O mesmo equipamento foi utilizado para determinar a distribuição de tamanhos das nanoceluloses por dispersão dinâmica de luz. Esta é uma técnica que tem alguns problemas associados. Apesar de ser suficiente para a comparação entre amostras, considera todas as partículas como esferas, atribuindo-lhes um “diâmetro esférico equivalente”. Contudo, sabe-se que, à medida que no tratamento químico se aumenta o grau de oxidação das fibras, o seu grau de polimerização é afetado como já foi referido no subcapítulo 2.3.1. A diminuição do grau de polimerização faz com que as partículas tenham tamanhos mais reduzidos, o que, mesmo não sendo esféricas, se traduz num desvio das curvas de “tamanhos” no sentido de menores tamanhos.

3.5. Técnicas de caracterização dos papéis revestidos

Os papéis estudados neste trabalho, revestidos com diferentes formulações, com diferentes camadas de revestimento, bem como diferentes barras utilizadas no revestimento, apresentarão expectavelmente diferenças no que diz respeito à sua estrutura. Os parâmetros que mais traduzem essas diferenças são o *pick-up* (definido como a diferença de gramagem entre o papel revestido e o papel base), a rugosidade do papel e a permeabilidade ao ar. A utilização das barras no processo de revestimento foi feita tendo em conta estudos já efetuados anteriormente para outros revestimentos. Na grande maioria dos revestimentos feitos neste trabalho utilizou-se a barra lisa para a aplicação da primeira camada. Isto tem como fundamento a intenção de pressionar mais a formulação aplicada na matriz porosa da folha. Para tal, como já foi referido, utiliza-se também, na maioria dos revestimentos, PCC em grande percentagem para um melhor preenchimento dos poros. Para a segunda camada, e após alguns ensaios onde se variou a barra, foi decidido utilizar a barra 35 pois esta permite obter um filme com maior espessura.

3.5.1. Caracterização estrutural e de superfície

Pick-up, rugosidade e resistência ao ar

O *pick-up*, medido em g/m^2 , permite perceber como a barra utilizada e o tipo de formulação aplicada em cada folha influencia na gramagem do papel revestido. Isto tem como objetivo para o presente estudo, verificar se principalmente as formulações com nanoceluloses conferem valores de *pick-up* inferiores aos já anteriormente estudados com aplicação de amido.

Para avaliar a resistência ao ar, é medido o tempo que demora um volume estipulado de ar a atravessar a folha de papel revestida (normalmente 100 mL). O equipamento encontra-se representado na Figura 3.2 (a).

A rugosidade, como referido anteriormente, é medida através do volume de ar que sai lateralmente pela superfície do papel e é quantificada em mL/min. Foi medida recorrendo ao método de Bendtsen, na face do papel revestida, sendo representado na Figura 3.2 (b) o equipamento utilizado.

Ângulos de contacto

O carácter hidrofílico da superfície de materiais sólidos é determinado pela análise dos ângulos de contacto. No instante em que uma gota de um líquido entra em contacto com o papel, é formado um ângulo entre a superfície do papel e a tangente à superfície do líquido no ponto triplo, como representado na Figura 3.6.

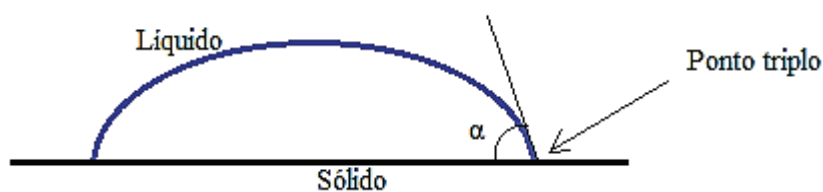


Figura 3.6 - Representação do ângulo de contacto (α), quando uma gota de líquido interage com uma superfície.

Esta propriedade é avaliada tendo em conta o ângulo formado com a superfície: se o ângulo de contacto apresentar um valor superior a 90° conclui-se que não há afinidade entre o papel e o líquido aplicado, estando perante uma superfície não molhante; quando este ângulo apresenta um valor inferior a 90° significa que ocorre molhabilidade da superfície isto é, existe uma grande afinidade entre a superfície e o líquido. Para a realização deste teste, o líquido utilizado foi água ultrapura (milipore).

3.5.2. Caracterização ótica dos papéis revestidos

Os papéis, após o revestimento, foram guardados sem haver hipótese de incidência de luz, para não alterar as propriedades óticas dos mesmos. As propriedades avaliadas foram a brancura e a opacidade recorrendo a um espectrofotómetro L&W Elrepho SE 070-1, existente nas instalações do RAIZ. Neste equipamento, a brancura foi medida sempre em quatro pontos das folhas utilizando um maço com todas as folhas revestidas. No caso da opacidade, além de ser medida no conjunto de todas as folhas foi também medida em cada folha individualmente.

3.5.3. Caracterização mecânica dos papéis revestidos

Quando usados em impressão, os papéis de impressão e escrita são sujeitos a tensões mecânicas, sendo importante garantir que durante o processo não ocorrem quaisquer quebras nem deformações, contribuindo para uma boa *runnability* do processo. Para tal, aos papéis revestidos, bem como aos papéis base e Navigator, foram feitos ensaios de resistência à tração, mas também, em alguns casos, e como complemento, de resistência ao rebentamento e resistência ao rasgamento. Porém, a resistência à tração é já uma boa medida da resistência mecânica dos papéis e do efeito dos revestimentos.

A resistência à tração é medida por aplicação de uma força de tração nas duas extremidades de um provete de papel, e avaliada pela força necessária para quebrar a folha de papel.

Como a resistência à tração varia consoante a direção em que é medida na folha do papel, as tiras da amostra para ensaio devem ser cortadas nas direções transversal e longitudinal. Para tal, a resistência à tração, medida no equipamento apresentado na Figura 3.2 (c), foi medida tanto na direção da máquina de papel (MD) como também na direção transversal (CD). Para obter um parâmetro único, foi calculada a média geométrica do índice de tração, GMTI (*Geometric Mean Tensile Index*), pela equação seguinte.

$$GMTI = \sqrt{[TI(MD) \times [TI(CD)]}$$

3.5.4. Caracterização dos parâmetros de qualidade de impressão

O foco do presente trabalho está em perceber como e em quanto é que a utilização de nanoceluloses à superfície de papéis de impressão e escrita pode melhorar a qualidade de impressão. Este é então um subcapítulo de enorme importância para o trabalho.

A qualidade de impressão de papéis de impressão e escrita é avaliada, de uma forma geral, pela capacidade dos papéis em reproduzir cor e pelo valor de densidade ótica de impressão. Para uma melhor percepção de como as formulações aplicadas na superfície do papel alteram a qualidade de impressão, foram sempre impressas também folhas de papel base com a máscara já referida anteriormente, para comparação.

A utilização de uma impressora em dias diferentes pode levar a valores diferentes tanto de área Gamut como de densidades óticas por alteração das condições ambiente (temperatura e humidade relativa). Assim, foi usado um fator delta (Δ), que corresponde à diferença entre os valores dos papéis revestidos e o do papel base para a área Gamut medido num mesmo dia. Este delta, em valor absoluto, permite comparar diretamente todos os ensaios, não sendo influenciado pelo dia de impressão. Os valores obtidos para este delta, caso sejam positivos, representam uma maior capacidade de reproduzir a cor, face ao papel base. Caso apresente um valor negativo, sucede o oposto, ou seja terá uma menor capacidade de reprodução da cor. De estudos anteriores conclui-se que para papéis brancos de impressão e escrita, valores de Δ superiores a 500 já traduzem um grau de reprodução da cor suficientemente distinto e perceptível pelo olho humano. Para a Densidade Ótica (D.O.) foi usada a Densidade Ótica Relativa: razão entre a D.O. do papel revestido e a D.O. do papel base medido num mesmo dia. Caso o valor seja maior que 1 existe um ganho na densidade de impressão.

- Área Gamut

A área Gamut avalia a capacidade de um papel reproduzir cores, sendo estudada a partir da área de um hexágono, onde são representadas as coordenadas cromáticas a^* e b^* de cada uma das cores impressas: vermelho, verde, azul, ciano, magenta e amarelo. A coordenada a^* representa a tonalidade no eixo cromático que varia de -100 (verde) a 100 (vermelho), enquanto que a coordenada b^* varia de -100 (azul) a 100 (amarelo). Para além destas coordenadas ainda se pode medir a coordenada L^* , que representa a luminosidade e varia entre 0 (preto) e 100 (branco) (Figura 3.7). Determinando os valores de a^* e b^* para cada uma das seis cores referidas, obtém-se um hexágono cuja área é a área Gamut. Quanto mais forte ou saturada é a cor, maior é a área Gamut. Ausência de cor equivale a ter $a^*=b^*=0$. Se for introduzido o coeficiente L^* nas coordenadas cromáticas de cada cor pode-se ainda obter o volume Gamut.

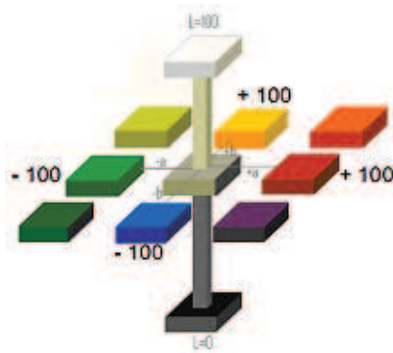


Figura 3.7 - Eixos cromáticos utilizados para medição da área e volume Gamut (adaptado de apontamentos de CTPapel, 2013).

- Densidade ótica

O cálculo da densidade ótica permite relacionar a quantidade de luz incidente numa superfície com a quantidade de luz refletida por essa superfície, segundo um determinado ângulo. Uma maior densidade ótica está associada, em princípio, a um filme de tinta com maior espessura e uniformidade. A densidade ótica relaciona-se com a Reflectância, R , de acordo com a seguinte equação:

$$\text{Densidade ótica} = \log_{10} \frac{1}{R} = \log_{10} \frac{I_0}{I}$$

Na equação, I corresponde à intensidade do feixe refletido e I_0 à intensidade do feixe incidente.

3.5.5. Penetração da água

A resistência dos papéis revestidos com nanoceluloses tende a ser menor devido principalmente à elevada quantidade de água existente nas formulações aplicadas. A grande tendência hidrofílica da celulose perturba então as propriedades de barreira do papel, quando o papel revestido entra em contacto com água.

Com vista a avaliar o potencial de absorção de água nos papéis revestidos neste trabalho, foi efetuado o teste de Penetração Dinâmica de Água – PDA. Recorreu-se para esta análise ao equipamento *Surface & Sizing Tester* (EST 12 – emtec) (Figura 3.5) presente no RAIZ. Neste equipamento mergulha-se um pequeno provete do papel a analisar num volume de água determinado. Desse equipamento é retirada informação que fica disponível em formato digital pelo *software* do equipamento. Neste teste é possível obter vários parâmetros que serão posteriormente analisados. Um exemplo de um ensaio de PDA encontra-se apresentado na Figura 3.8, enquanto que os parâmetros de saída do *software* estão representados na Tabela 3.8.

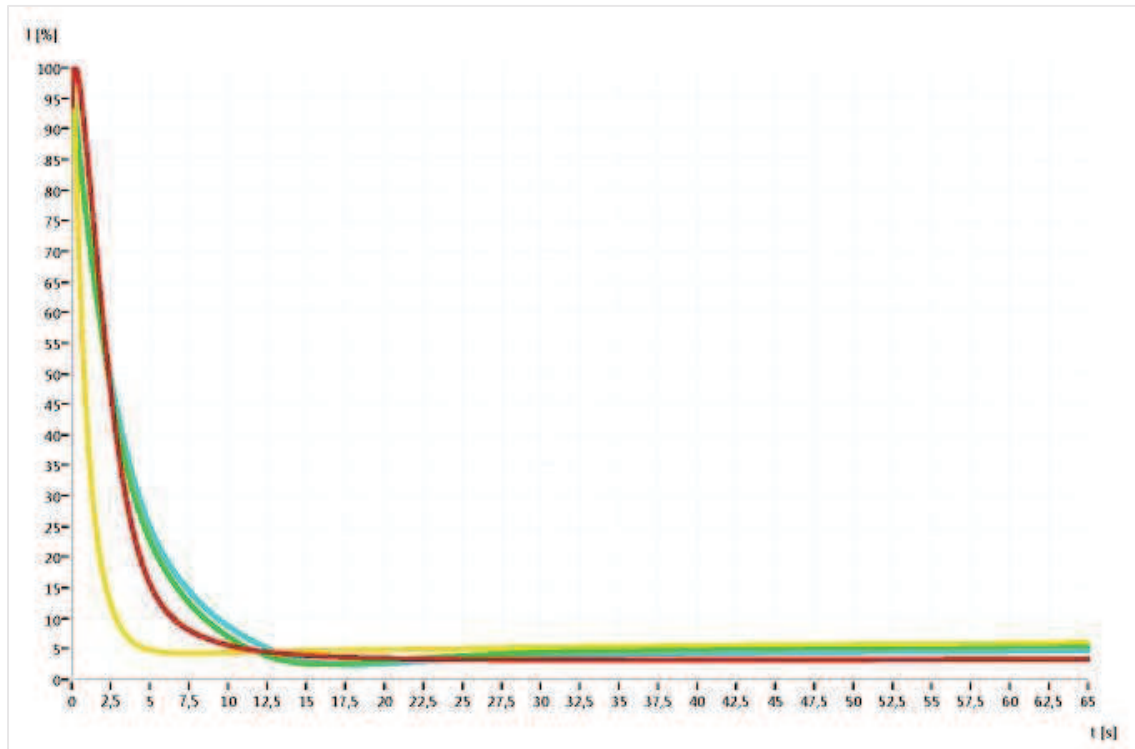


Figura 3.8 - Exemplo de ensaio de PDA.

Tabela 3.8 - Parâmetros de saída do teste PDA.

-
- ✓ W – Dificuldade de molhagem devido à hidrofobia e rugosidade da superfície do papel; Tempo até que a água molhe toda a superfície do papel
 - ✓ MAX – Tempo no qual ocorre a molhagem “completa” da superfície do papel
 - ✓ V 98 > 95 – Velocidade de penetração de 98 a 95 % da intensidade máxima
 - ✓ V 95 > 90 – Velocidade de penetração de 95 a 90 % da intensidade máxima
 - ✓ t95 – Tempo para penetração até 95 % da intensidade máxima
 - ✓ Imin – Valor da intensidade mínima (60 segundos). Grau de colagem residual mínimo
-

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

No presente capítulo serão apresentados e discutidos os resultados dos ensaios de caracterização realizados aos revestimentos de papel e aos papéis revestidos. Antes porém, serão apresentados alguns parâmetros mais específicos referentes às nanoceluloses utilizadas nos revestimentos.

4.1. Propriedades das nanoceluloses

4.1.1. Cálculo dos grupos carboxílicos

Com o intuito de conhecer a concentração média de grupos carboxílicos das nanoceluloses utilizadas foram realizadas titulações condutimétricas. Os resultados são apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Teor de grupos carboxílicos das nanoceluloses utilizadas nos revestimentos.

Amostra	Concentração média de grupos COOH (mmol/g)
CNF 4R2P	1.31
CNF 11R2P	1.45

Os valores apresentados na Tabela 4.1 são ambos obtidos a partir de dois valores (Anexo D).

Os valores obtidos para a concentração de grupos carboxílicos vão de encontro ao esperado: um maior grau de oxidação leva a uma maior concentração de grupos carboxílicos na superfície das nanoceluloses. Contudo, tendo em conta a diferença de NaClO adicionado no tratamento químico para as duas amostras, cerca de três vezes superior, seria de esperar uma maior diferença nos valores da concentração obtidos, devido à esperada maior concentração de grupos carboxílicos obtida após maior adição de NaClO. Isto pode ser devido à reação de conversão de grupos hidroxilo em carboxílicos, ou posteriormente de grupos aldeídos em carboxílicos, poder não ter sido completa (Saito e Isogai, 2004).

4.1.2. Potencial zeta e tamanho de partículas

Os valores obtidos para o potencial zeta, medidos no mesmo dia, estão disponíveis na Tabela 4.2.

4. Resultados e Discussão

Tabela 4.2 –Potencial Zeta das nanoceluloses utilizadas nos revestimentos.

Amostra	Potencial zeta médio (mV)
CNF 4R2P	-
CNF 11R2P	- 67

O resultado relativo às CNF 4R2P não se encontra apresentado por se ter obtido um valor positivo em medições sucessivas (potencial zeta igual a 45, com desvio padrão de 4.1). Os valores negativos de potencial zeta esperados para as duas amostras seriam devidos à presença de carboxilatos (COO^-) na superfície das nanofibrilas, formados durante o pré-tratamento oxidativo com NaClO, NaBr e TEMPO (Gamelas *et al.*, 2015). Possíveis explicações para o inesperado resultado para as CNF 4R2P terão a ver com: um erro na medição, problema de controlo de pH, ou então algum problema de amostragem.

Relativamente aos tamanhos de partículas, como já foi dito anteriormente, será de esperar que as CNF obtidas com tratamento de 11 mmol de NaClO/g fibra apresentem tamanhos mais pequenos que as obtidas com 4 mmol de NaClO. A Tabela 4.3 exhibe os valores determinados por dispersão dinâmica de luz para os tamanhos médios das nanoceluloses utilizadas.

Tabela 4.3 - Tamanho médio (em volume) das fibras de nanoceluloses utilizadas nos revestimentos.

Amostra	Tamanho médio de partículas (nm)
CNF 4R2P	1391
CNF 11R2P	647

A Tabela 4.3 mostra que com o aumento do grau de oxidação obtêm-se menores tamanhos de partículas, resultado este já expectável. O processo de homogeneização também influencia o tamanho das partículas, porém as CNF têm o mesmo tratamento mecânico, não influenciando este processo nos valores obtidos. De notar que os valores para os tamanhos apresentados não são referentes aos tamanhos reais das partículas, mas sim a tamanhos equivalentes. O valor de tamanhos médios de partícula, neste caso é meramente para comparação entre amostras, devido ao facto de que esta técnica não é adequada para partículas com elevada relação comprimento/largura, como é o caso das nanofibrilas. Para além desta limitação, o índice de polidispersão (parâmetro de qualidade de ensaio) foi sempre igual ou superior a 1, o que indica que a técnica não se adequa à amostra.

Para além do tamanho médio, foi também avaliada a distribuição de tamanhos de partícula, exposta na Figura 4.1.

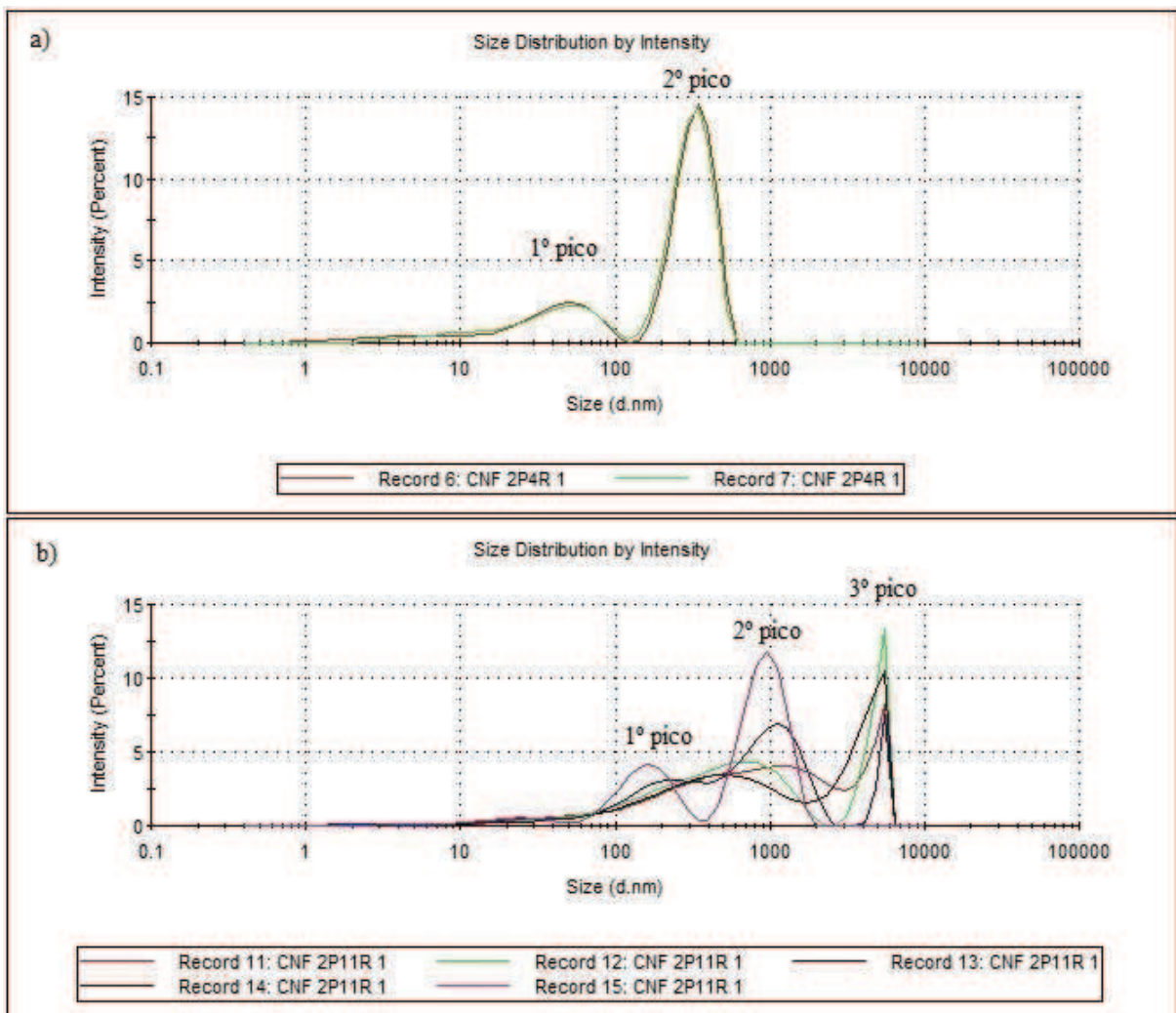


Figura 4.1 - Distribuição de tamanhos das CNF: a) CNF 4R2P e b) CNF 11R2P.

Por análise da Figura 4.1 é fácil perceber que existem partículas de CNF com tratamento químico de 11 mmol de NaClO com dimensões superiores às das CNF com tratamento químico de 4 mmol de NaClO. As medições são feitas ao líquido sobrenadante após centrifugação. Pela técnica de DLS e pelos resultados do gráfico para as CNF 4R2P, é notório que o sobrenadante desta amostra apresenta uma grande uniformidade na distribuição de tamanhos. Como as CNF 4R2P apresentam teoricamente partículas de maior dimensão, pode presumir-se que, aquando da centrifugação, partículas maiores arrastem as partículas mais pequenas, resultando numa análise apenas a partículas de menor dimensão. Ao invés, quando se centrifugam suspensões de CNF 11R2P, como existem maioritariamente partículas de menores dimensões, não ocorre tanto arrastamento de partículas para o centrifugado, resultando em tamanhos de partículas

maiores, ou também aglomerados de nanofibrilas. Por outro lado, o *software* permite saber a percentagem, em volume, existente em cada pico da amostra. Por análise desses valores (disponíveis no Anexo F), é possível perceber que a maior percentagem (em volume) de partículas, encontra-se associada à intensidade do 1º pico de cada gráfico. Apesar de existir uma grande variedade de tamanhos de partícula no caso das CNF 11R2P, existe uma maior quantidade de partículas com tamanho mais pequeno (entre 100 e 500 nm, correspondente ao 1º pico).

4.2. Propriedades estruturais, de superfície e óticas

4.2.1. Propriedades estruturais e de superfície

Os revestimentos aplicados na superfície do papel base serão dados pelas referências apresentadas na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Referências dos revestimentos realizados.

Referência	1ª camada	2ª camada	Barra utilizada	
			1ª camada	2ª camada
1.1		N/A	35	N/A
1.2	CNF (11R2P)	CNF (11R2P)	Lisa	35
1.3			35	
2.1	CNF (4R2P)	N/A	Lisa	N/A
2.2			35	
3.1		N/A		N/A
3.2	PCC(NF*) + CNF(11R2P)	CNF(11R2P)	Lisa	Lisa
3.3			35	
4.1	PCC(MF*) + CNF(11R2P)	CNF(11R2P)	Lisa	35
5.1		N/A		N/A
5.2	PCC(NF) + CNF(4R2P)	CNF(4R2P)	Lisa	Lisa
5.3			35	
6.1	PCC(NF) + Amido (0.8% consist.)	CNF (4R2P) + Amido (0.8% consist.)	Lisa	35
7.1	PCC(NF) + Amido (6% consist.)	CNF (4R2P) + Amido (6% consist.)	Lisa	35
7.2				CNF (4R2P)

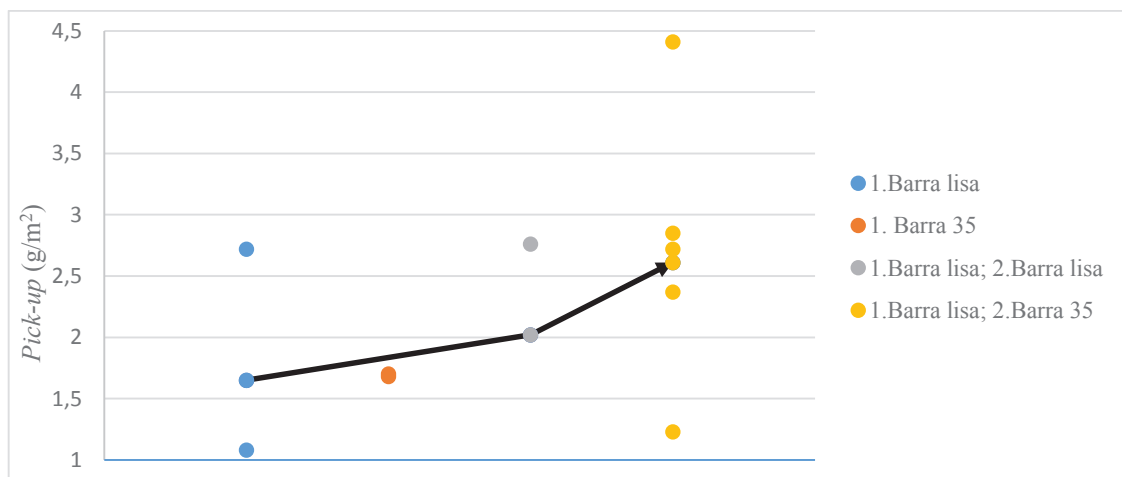
*NF: PCC “Newfill”; MF: PCC “Megafill”

Os resultados para os valores de *pick-up*, rugosidade e resistência ao ar encontram-se apresentados na Tabela 4.5. Os valores apresentados correspondem aos valores médios.

Tabela 4.5 - Valores de *pick-up*, rugosidade e permeabilidade ao ar dos papéis revestidos.

Referência	<i>Pick-up</i> (g/m ²)	Rugosidade (mL/min)	Resistência ao ar (s)
Papel base		458	13
1.1	1.68	352	460
1.2	1.23	318	530
1.3	1.78	311	600
2.1	1.08		55
2.2	1.7		576
3.1	1.65	296	33
3.2	2.02	302	68
3.3	2.61 ± 0.22	266 ± 13	498 ± 49
4.1	2.72	270	622
5.1	2.72		127
5.2	2.76		
5.3	2.85 ± 0.33	265	727
6.1	2.37 ± 0.20	297 ± 9	405 ± 21
7.1	12.70	345	566
7.2	13.26	333	561

Por observação da Tabela 4.4 é possível concluir que a formulação aplicada e a barra utilizada no revestimento influenciam principalmente a gramagem. Esta diferença pode ser melhor interpretada recorrendo ao gráfico representado na Figura 4.2.

Figura 4.2 - Valores de *pick-up* obtidos com as diferentes formulações utilizadas no revestimento do papel.

Como seria esperado, por observação da Figura 4.2, verifica-se que a aplicação de duas camadas sobre a superfície do papel aumenta a quantidade de matéria sobre, e assim o valor do *pick-up*. A linha exibida na Figura 4.2 pretende demonstrar como o valor de *pick-up* evolui com a utilização de diferentes barras para a mesma formulação. Esta linha corresponde à formulação apresentada na Tabela 4.4 com referência 3 (3.1, 3.2 e 3.3).

A rugosidade é um parâmetro muito importante quando se pretende utilizar os papéis para impressão, pois um papel que apresente maior rugosidade apresenta a sua superfície mais irregular, tornando a impressão de fraca qualidade. Interpretando os valores da Tabela 4.5, não é possível tirar grandes conclusões acerca da influência da formulação e do tipo de barra neste parâmetro. Pode-se em todo o caso perceber que existe uma tendência para a diminuição do valor da rugosidade com o aumento de camadas de revestimento. Comparando com o papel base, todos os papéis revestidos têm então uma rugosidade inferior.

Relativamente à resistência ao ar já é possível tirar mais conclusões. Por observação da Tabela 4.5 torna-se evidente que quanto mais camadas se aplicam na superfície do papel, maior é a resistência deste à penetração de ar (mais tempo para um mesmo volume de ar). Isto deve-se à maior quantidade de material e consequente preenchimento dos poros à superfície do papel, muito devido à utilização de barra 35. É possível verificar no caso das formulações (3) e (5) que a diferença entre a aplicação de uma camada (barra lisa) e aplicação de duas camadas (barra lisa + barra 35) aumenta, quase sempre, o valor da resistência à passagem de ar em mais de 10 vezes.

4.2.2. Ângulos de contacto

Tanto para os papéis revestidos no laboratório como para os papéis base e papel comercial, foi medido o ângulo de contacto estático com água ultra pura (milipore). Os resultados obtidos estão disponíveis na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 - Ângulos de contacto médios para todos os papéis tratados.

Referência	Ângulo de contacto (°)
Papel Base	79.3
Comercial	83.1
1.1	33.1
1.2	32.6
1.3	35.0
2.1	27.8
2.2	36.9
3.1	21.2
3.2	24.6
3.3	28.7
4.1	25.6
5.1	13.3 ²
5.2	23.5
5.3	33.2
6.1	28.5
7.1	23.8
7.2	24.4

Pela análise da Tabela 4.6, é desde logo fácil constatar que todos os papéis revestidos no laboratório apresentam valores de ângulos de contacto com a água muito inferiores aos do papel base e ao papel comercial. A explicação para tal facto tem a ver com a grande afinidade das nanofibrilas de celulose à água: sendo muito hidrofílicas, tendem a absorver a gota de água, espalhando-se esta com maior velocidade na superfície do papel. Isto vai fazer com que o ângulo de contacto seja forçosamente baixo. De destacar que os resultados apresentam todos valores muito próximos, podendo-se dizer que as diferenças observadas estão dentro do erro.

De referir também que, o carácter hidrofílico do papel revestido com CNF relativamente ao papel base pode favorecer a utilização de tintas com solvente aquoso aquando do processo de impressão desde que a evaporação seja muito rápida, obtendo-se, como se espera, melhores valores para os parâmetros de qualidade de impressão.

² Para esta medição foram só medidos três pontos, contrariamente ao mínimo de dez nas outras amostras.

4.2.3. Propriedades óticas dos papéis revestidos

Os valores obtidos para a brancura e a opacidade das folhas revestidas são representados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 - Valores de brancura e opacidade dos papéis revestidos.

Referência	Brancura (R457C) (%)	Opacidade (%)
Papel base	95.7	94.4
1.1	94.9	94.3
1.2	94.9	94.1
1.3	94.8	94.1
2.1	94.8	94.3
2.2	94.8	94.2
3.1	94.8	94.2
3.2	94.8	94.7
3.3	94.8	94.6
4.1	94.6	94.9
5.1	94.6	95.0
5.2	94.7	94.8
5.3	94.3	95.0
6.1	94.7	94.5
7.1	93.2	96.6
7.2	92.7	97.2

Por análise da Tabela 4.7 é possível observar que os ensaios que contêm CNF e formulações de CNF + PCC não apresentam diferenças significativas para os dois parâmetros. Tal facto deve-se às formulações de CNF apresentarem uma elevada transparência, logo não existe alteração destes valores. A junção do PCC também não traz mudanças significativas devido ao carbonato de cálcio precipitado apresentar elevada brancura e conferir também opacidade ao revestimento. Como os valores já são relativamente elevados para o papel base, a adição destes componentes não traz grandes diferenças, o que efetivamente se constata.

Também de referir que se verifica que o amido, quando utilizado numa maior quantidade, confere uma cor amarelada à folha após o revestimento: o valor da brancura é um pouco inferior ao registado no papel base. Essa diferença não se detetou quando a consistência de suspensão de amido é de apenas 0.8%.

4.3. Qualidade dos revestimentos

Ao longo dos revestimentos efetuados na máquina de revestimento já mencionada foram surgindo algumas dificuldades que interessa referir. A utilização de diferentes barras no processo de revestimento, bem como a formulação aplicada, leva a diferentes comportamentos aquando do processo de impressão.

A utilização de barra lisa necessita de um baixo volume de formulação (cerca de 5 mL), pois o filme resultante do revestimento é muito fino. Já com a utilização da barra 35, é necessário um maior volume de formulação a aplicar. Foi estipulado que esse volume seria sempre no mínimo de 10 mL devido à existência de veios na barra, o que confere um menor espalhamento. De facto, ao aplicar um menor volume não ocorre revestimento completo, como se pode ver no exemplo da Figura 4.3. Também a contribuir para a necessidade de aplicar mais formulação está o facto de as suspensões de CNF terem uma elevada quantidade de água, que rapidamente é absorvida pela matriz do papel.

Por outro lado, as formulações com baixas consistências deixam a folha depois de revestida muito molhada, pelo que é necessário tentar esticar o máximo possível o papel antes e depois de revestido.

Nas formulações que contêm CMF é visível a existência de partículas em suspensão, devido à fraca dispersão. Como por agitação não é possível ultrapassar essa dificuldade, ao aplicar nas folhas notam-se as mesmas partículas, como é possível observar na Figura 4.3.

Por último, nas formulações contendo amido, após revestimento e secagem é visível que o filme confere uma cor amarelada à folha, como já discutido, o que do ponto de vista ótico não interessa.

A utilização de todas as formulações em geral acarreta sempre uma grande quantidade de água, sendo na grande maioria mais de 99% água. Isto torna o processo de revestimento mais complicado devido à facilidade com que a água se espalha na superfície do papel. Este facto, necessariamente altera as propriedades mecânicas da folha do papel, tornando-a menos resistente devido essencialmente a essa grande presença de água. Apesar disto, formulações com grande quantidade de água tendem a facilitar a uniformidade do revestimento por facilitarem o espalhamento. Há então que encontrar um equilíbrio para preparar estas formulações.

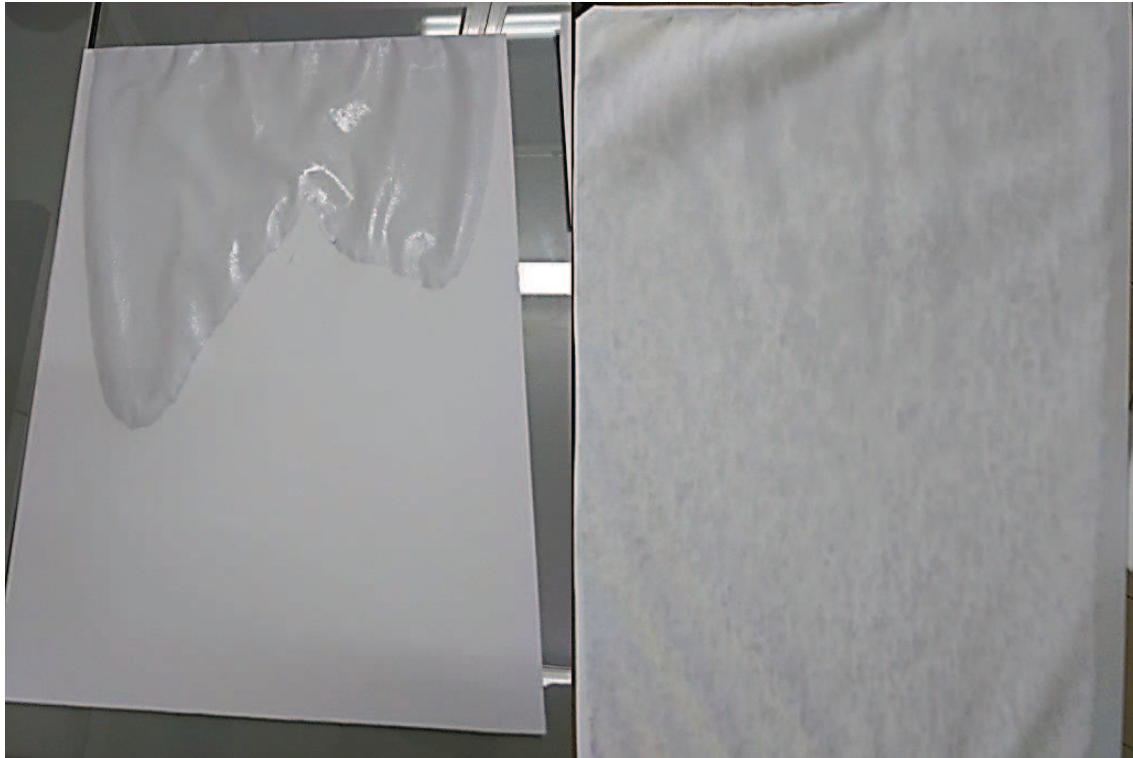


Figura 4.3 - Exemplos de dificuldades nos revestimentos: à esquerda, revestimento não total; à direita, dispersão das partículas de CMF visíveis na superfície do papel.

4.4. Propriedades mecânicas – Resistência à tração

Na Tabela 4.8 encontram-se apresentados os resultados obtidos para o índice de tração, especificando os revestimentos de maior interesse para este trabalho.

Tabela 4.8 - Valores da média geométrica do índice de tração, GMTI.

Referência	GMTI (N.m/g)	
	Média	Valor máximo
Papel base	44.1	44.8
Comercial	45.2	
1.1	43.7	44.3
1.3	43.3	43.7
2.2	44.0	44.7
3.1	42.1	42.6
3.3	42.4	43.4
4.1	42.3	42.4
5.1	42.9	43.4
5.2	43.3	43.8
6.1	43.7	45.2
7.1	38.5	
7.2	38.8	

Pela Tabela 4.8 é possível concluir que com revestimento ocorre sempre uma diminuição dos valores de índice de tração relativamente ao papel base e ao papel comercial. Como já foi referido anteriormente, a explicação reside no facto de as formulações aplicadas na superfície do papel conterem bastante água, o que irá levar a uma quantidade extra de água na estrutura fibrosa do papel. Esta adição poderá causar perturbações nas ligações interfibrilares do papel, diminuindo consequentemente a resistência do papel, em seco, a forças externas.

Apesar de os valores não atingirem os obtidos para o papel base e comercial, apresentam-se bastante próximos. No entanto, seria de esperar que a utilização de CNF aumentasse a resistência do papel a seco. As CNF 11R2P deveriam, à partida, conferir uma maior resistência em comparação com as CNF 4R2P. Isto deve-se ao maior grau de oxidação, logo mais grupos carboxílicos, levando à criação de mais ligações. Porém, este facto não se pode confirmar, pois os resultados não apresentam uma diferença significativa, possivelmente devido à grande quantidade de água empregue na folha aquando do revestimento. Isto poderá levar a que esta pequena diferença obtida esteja dentro do erro. Por outro lado, sendo mais pequenas, também podem escapar na teia.

4.5. Parâmetros de qualidade de impressão

Os resultados obtidos tanto para a área Gamut como para a densidade ótica relativa do Preto são apresentados na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 - Delta Área Gamut e densidade ótica relativa do Preto.

Referência	Δ Área Gamut			Densidade Ótica Relativa do Preto
	Média	Valor máximo	Ganho	Média
1.1	498	516		1.10
1.3	1291	1329	21 %	1.14
2.2	-1818	-1787		
3.1	-903	-851		0.88
3.3	919	1092	15 %	1.12
4.1	919	961	15 %	1.12
5.1	-1336	-1249		
5.2	613	700		
6.1	-177	-88		
7.1		981		1.12
7.2		879		1.13

Analisando a Tabela 4.9 é possível desde já verificar que: a utilização das CNF 11R2P favorece muito mais a reprodução de cor comparativamente com as CNF 4R2P (maiores diferenças positivas); por outro lado, quanto mais CNF 11R2P se utiliza, maior a capacidade de reprodução de cor da folha, conforme se pode ver pelos resultados do revestimento de duas camadas. Tais conclusões também se aplicam para o caso da Densidade Ótica do Preto, onde se verifica que uma maior quantidade de nanoceluloses leva a um maior valor da Densidade Ótica, comparativamente com o papel base.

Na Tabela 4.9 estão os resultados obtidos para os papéis revestidos experimentalmente em comparação com o papel base. No entanto, como já foi explicado, foram também medidos os parâmetros de qualidade de impressão para o papel comercial. Este último, que tem tratamento de superfície com amido, não está representado na Tabela 4.9 pois não pode ser comparado com os restantes, dado que não foi possível encontrar papel comercial feito a partir do mesmo papel base. No entanto, e por mera curiosidade, o papel comercial (ref. 2014) apresentou uma área Gamut de 5968, enquanto que o papel base exibiu uma área Gamut entre 6405 e 7056 (impressões em dias diferentes).

Começando as explicações por partes, segundo Lavoine *et al.*, (2012), os filmes de CNF são fortes (neste trabalho não se constataram melhorias), densos e não-porosos, ou seja, criam condições para uma boa aplicação das tintas de impressão, após revestimento.

A Área Gamut aumenta com o incremento da quantidade de CNF aplicada, mas uma grande quantidade de CNF também encarece o revestimento e diminui muito as resistências, o que pode tornar desfavorável o ganho obtido.

A Figura 4.4 permite ter uma melhor percepção da diferença que existe entre o papel revestido e o papel base, tendo como valores de referência os obtidos para o papel base.

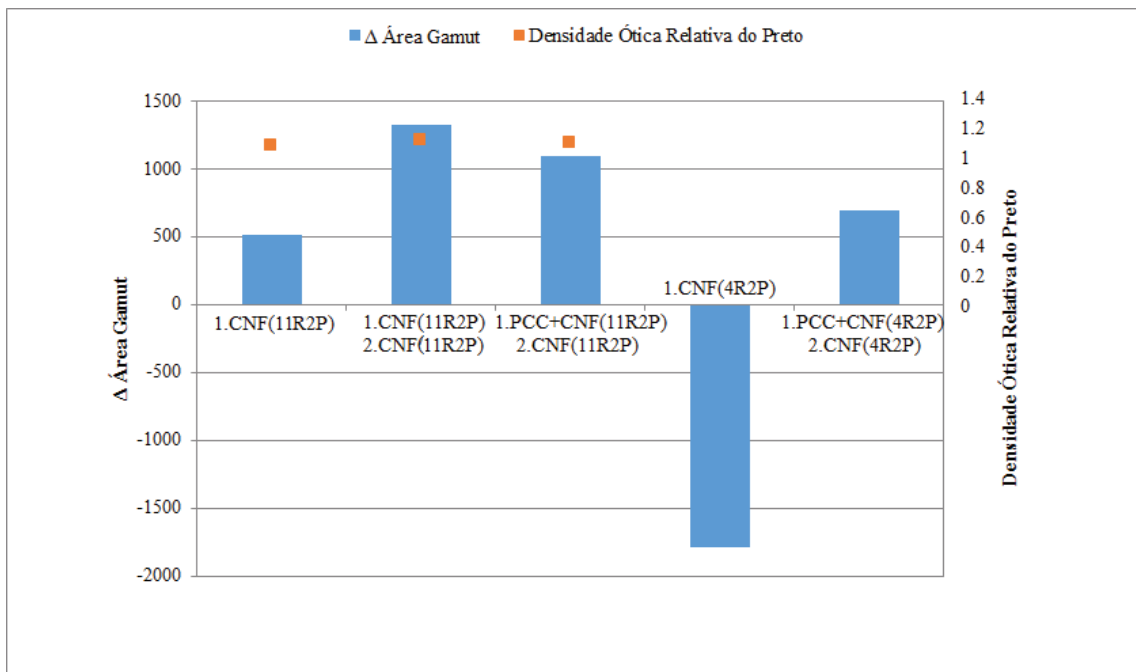


Figura 4.4 - Apresentação dos resultados mais interessantes obtidos para o fator delta da Área Gamut e Densidade Óptica Relativa do Preto.

Os termos “1.” e “2.” representam respectivamente a primeira e segunda camada aplicada na superfície do papel base. Os resultados apresentados são os que estão destacados na Tabela 4.9. Daqui se pode novamente constatar que a utilização de duas camadas de CNF permitir obter melhores resultados comparativamente com o papel base. A utilização de PCC numa maior proporção na primeira camada diminui o gasto no revestimento. Na realidade, por observação da 2ª e 3ª barra à esquerda da figura, a diferença entre os resultados é pequena no que diz respeito tanto à reprodução de cor como à densidade de impressão, o que leva a concluir que a incorporação de PCC na primeira camada (com CNF 11R2P) constitui uma boa aposta. Para reforçar isto, e voltando a referir a parte económica, o resultado destacado na 2ª barra da figura é referente à aplicação de CNF nas duas camadas, ambas com uma barra utilizada na máquina de revestimento de altura de veio superior, logo implicando mais CNF gasta, levando a maiores custos.

Enquanto que as CNF 11R2P apresentam resultados muito bons, as CNF 4R2P têm um comportamento distinto. Apesar de, quando se utiliza também PCC na 1ª camada os resultados nem serem maus, quando é aplicada somente este tipo de CNF no papel, o resultado é francamente negativo.

As CNF 11R2P, devido ao maior grau de oxidação apresentam partículas mais pequenas, logo, ao aplicar na folha de papel como primeira camada, juntamente com PCC, vai fazer com que se preencham os poros da matriz do papel, aumentando a compactação pela utilização de uma barra lisa. Este facto pode ser comprovado na Tabela 4.5, onde se podem comparar diretamente as resistências ao ar das folhas revestidas com a aplicação de somente uma camada de CNF 11R2P ou CNF 4R2P. Por análise das referências (1) e (2) dessa Tabela verifica-se que a utilização de CNF 11R2P proporciona uma resistência ao ar cerca de 8 vezes superior do que com a utilização de CNF 4R2P! Verifica-se então que, com a utilização de CNF 11R2P, a folha está muito mais fechada, o que faz com que a tinta permaneça mais eficazmente à superfície do papel, não penetrando tanto nos poros da matriz do papel.

A densidade de impressão está relacionada com a quantidade de tinta na superfície do papel. Reforçando o que já foi dito no parágrafo anterior, ao fazer com que a tinta fique mais retida à superfície do papel, para além de melhorar a reprodução de cor, irá também aumentar necessariamente a densidade de impressão. Por análise por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) das tintas Photosmart (realizada no âmbito de um trabalho anterior) pode concluir-se que a tinta preta corresponde a um pigmento (*carbon black*) com uma elevada concentração à superfície de grupos funcionais contendo O e OH, o que confere uma boa molhabilidade e fácil dispersão em água e outros meios polares (URL 3). A Figura 4.5 permite analisar melhor a estrutura do pigmento *carbon black*, observando-se nas extremidades os grupos acima referidos.

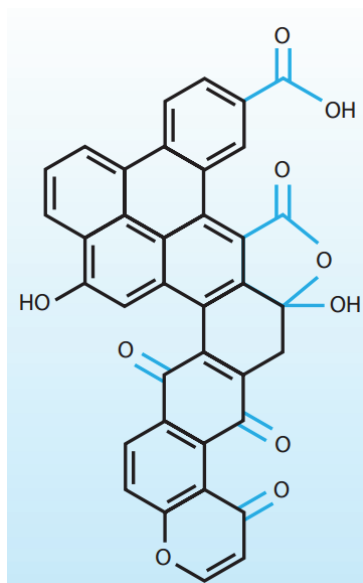


Figura 4.5 - Estrutura química do *Carbon Black* (URL 3).

Os resultados estão de acordo com Brodin *et al.* (2014), que afirma que os revestimentos com CNF reduzem a taxa de absorção da tinta em comparação com o papel base, devido à permeabilidade mais baixa devida à camada de CNF. Para além disso, os pequenos poros na camada de CNF permitem aos pigmentos de tinta fixarem-se na superfície do papel, resultando numa maior densidade de impressão.

4.6. Penetração de água

Os testes efetuados para a penetração de água foram realizados na fase final do trabalho, e por isso apenas foram efetuados ensaios aos revestimentos considerados como mais viáveis após interpretação dos parâmetros de qualidade de impressão. Os revestimentos referidos estão representados na Tabela 4.10.

Tabela 4.10 - Formulações utilizadas nos revestimentos para o teste PDA.

Referência	1ª camada	2ª camada	Barra utilizada	
			1ª camada	2ª camada
3.3	PCC(NF) + CNF(11R2P)	CNF(11R2P)	Lisa	35
4.1	PCC(MF) + CNF(11R2P)	CNF(11R2P)	Lisa	35

4. Resultados e Discussão

De notar que dentro dos papéis revestidos analisados, a única diferença está no tipo de PCC utilizado. Como já foi referido, a diferença entre os PCC está unicamente no tamanho de partículas. Foram também analisados neste teste o papel base e o papel comercial.

Os resultados dos parâmetros do PDA obtidos para estes papéis encontram-se presentes na Tabela 4.11.

Tabela 4.11 - Valores obtidos dos parâmetros do PDA das amostras estudadas.

Parâmetros PDA	W (s)	MAX (s)	t95 (s)	V 98 > 95 (%/s)	V 95 > 90 (%/s)	Imin (%)
1.PCC(NF)+CNF (11R2P)	0.00	0.03	0.183	- 30.0	- 28.4	2.4
2.CNF (11R2P)						
1.PCC(MF) +CNF (11R2P)	0.00	0.03	0.162	- 34.5	- 27.0	2.5
2.CNF (11R2P)						
Papel base	0.02	0.06	0.161	- 53.6	- 59.5	4.2
Comercial	1.87	0.66	0.623	- 5.3	- 5.6	20.5

Para uma melhor interpretação destes valores, pode recorrer-se a uma análise gráfica (Figura 4.6), onde se estuda a variação da intensidade em função do tempo de molhagem. O tempo de molhagem definido para os ensaios foi de 65 s. Na Figura 4.6 encontram-se também representadas as curvas para as amostras analisadas, mas para um primeiro instante.

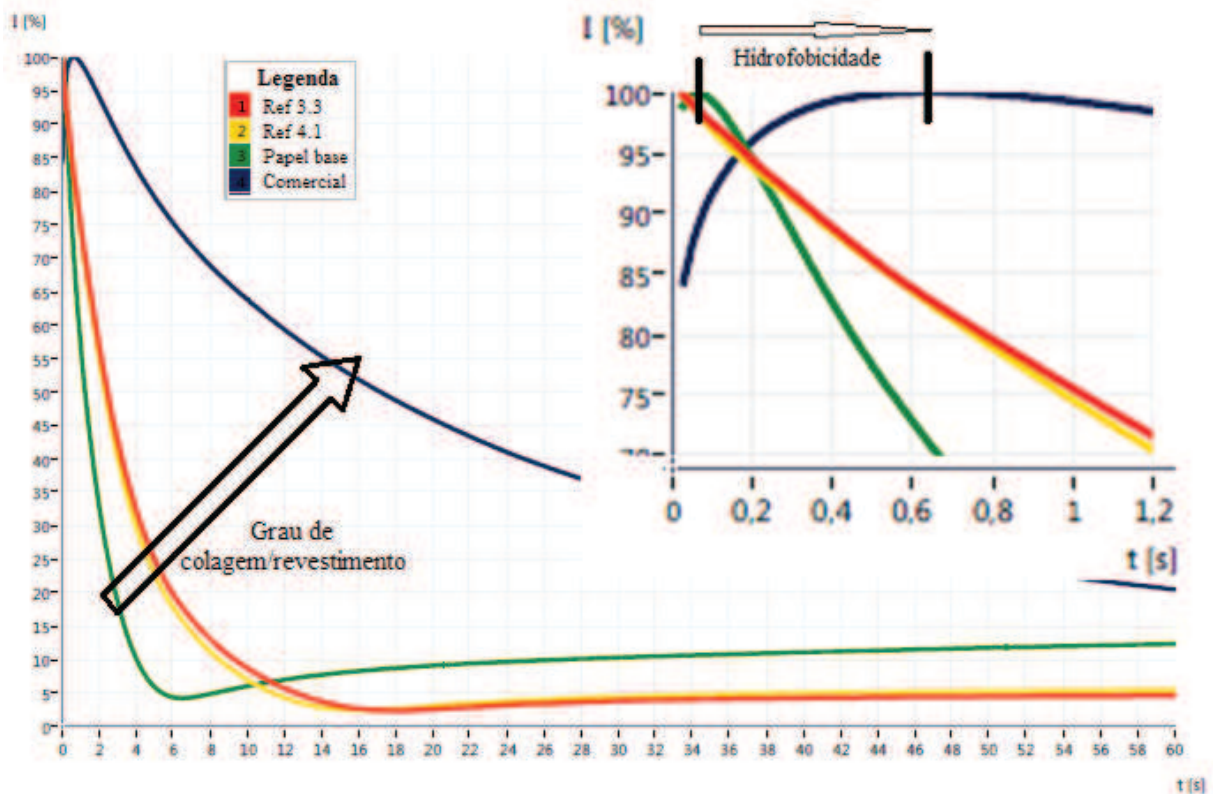


Figura 4.6 - Análise da penetração de água para o tempo de 5 s.

Por análise da Figura 4.6 é possível perceber que o papel que apresenta maior hidrofobicidade mas também maior grau de colagem é o papel comercial. Pelo *zoom* efetuado é também possível constatar que os papéis revestidos laboratorialmente são os mais hidrofílicos, confirmando-se o que já foi concluído anteriormente, quando se referiu que as nanoceluloses têm uma grande afinidade com a água.

Confrontando com os valores representados na Tabela 4.11, sabe-se que o parâmetro W , sendo uma medida da porosidade e revestimento de superfície do papel, é tanto mais próximo de zero quanto maior a hidroflicidade do papel. Assim, constata-se que os papéis revestidos laboratorialmente, apresentando valores de 0 (zero), são os mais hidrofílicos, confirmando os valores de ângulo de contacto das amostras (Tabela 4.6).

O parâmetro MAX , confirma mais uma vez que o papel comercial é o mais hidrofóbico, demorando mais tempo a que a água molhe “toda” a superfície do papel.

O parâmetro t_{95} dá uma noção do nível de revestimento, notando-se que o papel comercial apresenta um maior grau de revestimento/colagem do que os restantes.

Pelos valores de velocidade de penetração, tanto o $V_{98} > 95$ como o $V_{95} > 90$, é possível verificar que a diferença entre os papéis revestidos com CNF é pequena, pelo que se encontra dentro do erro. Por outro lado a velocidade de penetração de água no papel base é muito superior aos restantes, sendo quase o dobro comparando com os revestidos com CNF e dez vezes superior ao comercial. Isto deve-se à inexistência de uma camada de revestimento na superfície do papel base, não existindo portanto uma resistência adicional como existe nos restantes. No caso dos papéis revestidos laboratorialmente, devido à grande hidrofilicidade das CNF, seria de esperar uma maior velocidade de penetração comparando com o comercial Navigator, o que se veio a verificar.

Pelo valor do parâmetro I_{min} , que está relacionado com o grau de colagem dos papéis, o papel comercial apresenta ainda um grau de colagem aproximadamente dez vezes superior ao dos papéis revestidos laboratorialmente.

5. CONCLUSÕES

As nanofibrilas de celulose têm sido utilizadas ao longo dos últimos anos numa vasta gama de aplicações, como é o exemplo da eletrónica e da medicina, devido à sua capacidade para formar filmes fortes e transparentes. A sua biodegradabilidade permite também enfrentar problemas associados à gestão de resíduos, o que do ponto de vista ambiental também se afigura como uma grande vantagem. Para além disso, a sua elevada área de superfície específica combinada com a estrutura nanoporosa possibilitam, juntamente com outras características interessantes, o crescimento da sua utilização de uma forma exponencial em múltiplas aplicações. Particularizando para este estudo, foi possível verificar que as CNF conferem propriedades bastante interessantes quando aplicadas na superfície de papéis de impressão e escrita.

Foi visto neste trabalho que a aplicação de CNF na superfície do papel causa uma baixa absorção de pigmento na matriz do papel, devido à rápida absorção do veículo, fazendo barreira ao pigmento. Isto leva a uma maior densidade de impressão, com valores de Densidade Ótica Relativa a chegar a 1.14. Os resultados demonstraram que, para além disso, a utilização de CNF com maior grau de oxidação (11 mmol de NaClO/g fibra) leva também a uma maior reprodução de cor, muito devido aos papéis se encontrarem mais fechados neste caso (menor permeabilidade), levando a que a tinta não penetre tanto na matriz. Os valores para a Área Gamut foram calculados comparando com o papel base, sendo possível chegar a diferenças superiores a 1300, o que é muito bom. Contudo, de acordo com o concluído após visualizar todos os ensaios, os valores considerados mais viáveis foram de Δ Área Gamut = 1092 e D.O.R. = 1.12.

Foi constatado que, a utilização de diferentes barras na máquina de revestimento tem uma influência significativa, como seria de esperar na gramagem e na permeabilidade ao ar dos papéis revestidos. A permeabilidade ao ar é, em quase todos os casos, cerca de 10 vezes superior quando se utilizam consecutivamente barra lisa e barra 35, ao invés de quando se utiliza apenas uma camada com barra lisa. Isto deve-se a uma primeira compactação dos poros com a barra lisa e depois a uma maior quantidade de formulação na segunda camada, tornando as folhas mais fechadas. É evidente pelos resultados da resistência mecânica, que a elevada presença de água altera a estrutura seca da folha revestida, diminuindo a resistência. Tal acontece pois a presença de água afeta as ligações interfibrilares, enfraquecendo-as. Contudo, não é possível

tirar conclusões significativas entre os valores obtidos para os diferentes revestimentos dado os resultados serem bastante próximos.

A presença de água constitui, de facto, um dos maiores obstáculos à aplicação deste tipo de revestimentos contendo CNF. Como foi possível observar neste estudo, para conseguir alcançar melhorias positivas referentes à qualidade de impressão, não é necessária uma grande quantidade de CNF. Apesar de isto tornar mais fácil a sua aplicação na superfície do papel (devido à menor viscosidade), tem também a si associada uma grande quantidade de água. A grande quantidade de água presente nas formulações levará necessariamente a um aumento dos custos de secagem e investimentos para melhorar a *runnability*, o que pode não tornar competitiva a utilização deste tipo de material para este fim. Para além disso, os custos associados à produção de CNF ainda não estão bem definidos, não sendo para já este material totalmente comercializado. Concluindo, juntamente com os custos associados ao *papermaking*, os custos de produção das CNF englobam ainda os energéticos e os relacionados com os produtos químicos, o que poderá dificultar a sua comercialização a larga escala.

Fazendo uma perspetiva futura, é de esperar que o interesse neste tipo de materiais, tal como em toda a Nanotecnologia, continue a crescer de forma vertiginosa. A crescente necessidade para encontrar produtos competitivos e concorrentes aos de origem fóssil tem sido uma constante e não será diferente no futuro, principalmente devido à crise petrolífera atual e aos impactos ambientais associados a essa atividade. Os avanços tecnológicos serão um parceiro tremendamente importante para o desenvolvimento e aplicação destes materiais, onde as nanoceluloses farão necessariamente parte da conjuntura futura. Este é um material que, pela sua origem biológica e grandes vantagens referidas ao longo deste trabalho, tem tudo para ser muito utilizado nas áreas atuais de aplicação existindo a possibilidade de poder vir a ser utilizado em outras áreas de interesse.

Como sugestões futuras, e acreditando que a utilização de nanoceluloses no tratamento de superfície de papéis de impressão e escrita tem futuro, seria interessante deixar algumas sugestões para próximos trabalhos:

- efetuar uma análise à reologia dos materiais utilizados nos revestimentos, nomeadamente as CNF e as CMF, com vista a estudar o comportamento reológico de cada formulação a aplicar no revestimento;

- perceber se é possível criar um filme homogêneo de CMF no revestimento, dado estarem referidas na literatura as boas propriedades de resistência mecânica que os filmes deste material conferem ao papel. Seria necessário, porventura, encontrar um dispersante (barato) que permitisse a sua dispersão;
- analisar se os filmes com CNF permitem também obter bons valores dos parâmetros de qualidade de impressão em impressoras que utilizem diferentes tintas, em vez de pigmentos com solvente aquoso, para abrir um maior leque de mercado. Neste caso, a menor afinidade das nanoceluloses a tintas sem solvente aquoso, seria posta à prova;
- propõe-se que sejam analisados mais parâmetros da qualidade de impressão com a utilização deste material, com vista a fazer uma análise mais detalhada da qualidade de impressão, como é o caso do espalhamento da tinta e o trespasse;
- encontrar uma forma de os revestimentos não englobarem uma tão elevada quantidade de água. Isto facilitaria a implementação deste processo na indústria;
- notar que, a nível industrial, o revestimento teria, à partida, que ser feito dos dois lados da folha. Ter isso em conta, nomeadamente, em termos económicos.

6. REFERÊNCIAS

6.1. Bibliografia

Alcalá M., González I., Boufi S., Vilaseca F., Mutjé P. (2013) – “*All-cellulose composites from unbleached hardwood kraft pulp reinforced with nanofibrillated cellulose*” – Cellulose, 20, 2909- 2921

Ankerfors M., Lindstrom T., Soderberg D. (2013) – “*The use of microfibrillated cellulose in high filler fine papers*” – Papercon Conference, 2013

Apontamentos das aulas de CTPapel, Professor Paulo Ferreira, 2013

Apontamentos das aulas de CTPasta, Professora Graça Carvalho, 2014

Brodin F., Gregersen Ø., Syverud K. (2014) – “*Cellulose nanofibrils: Challenges and possibilities as a paper additive or coating material*” – Noric Pulp & Paper Research Journal, vol. 29, 1

Cho S., Park J., Lee S., Joo S., Ahn J., Kim H. (2007) – “*Synthesis of Precipitated Calcium Carbonate Using a Limestone and Its Application in Paper Filler and Coating Color*” – Materials Science Forum, 544-545, 881-884

Diepold T. (1998) – “*A Micromachined Continuous Ink Jet Print Head For High Resolution Printing*” – Journal of Micromechanics and Microengineering, vol. 8, 2

Gamelas J., Pedrosa J., Lourenço A., Mutjé P., González I., Chinga-Carrasco G., Singh G., Ferreira P. (2015) – “*On the morphology of cellulose nanofibrils obtained by TEMPO-mediated oxidation and mechanical treatment*” – Micron, 72, 28-33

Greenwood R., Kendall K. (1999) - “*Electroacoustic studies of moderately concentrated colloidal suspensions*” - Journal of the European Ceramic Society **19** (4): 479–488.

Hamada H., Beckvermit J., Bousfield D. (2010) – “*Nanofibrillated Cellulose with Fine Clay as a Coating Agent to Improve Print Quality*” – Papercon Conference

- Heikkilä L., Tømmerås A., Engels T., Knudsen E. (2000) - “*Coating additives*” - Papermaking Science and Technology: Pigment coating and surface sizing of paper, ed. Joan Gullichsen e Hannu Paulapuro, Cap. 20, Book 11, TAPPI PRESS, Finlândia, 289-303
- Korhonen M., Laine J. (2014) – “*Flocculation and retention of fillers with nanocelluloses*” – Nordic Pulp & Paper Research Journal, 29
- Lavoine N., Desloges I., Dufresne A., Bras J. (2012) – “*Microfibrillated cellulose – Its barrier properties and applications in cellulosic material: A review*” – Carbohydrate Polymers, 90, 735-764
- Lehtinen E. (2000) - “*Coating pigments - general*” - Papermaking Science and Technology: Pigment coating and surface sizing of paper, ed. Joan Gullichsen e Hannu Paulapuro, Cap. 4, Book 11, TAPPI PRESS, Finlândia, pp. 61-67
- Lipponen J. (2004) - “*Surface Sizing with Starch Solutions at Solids Contents up to 18%*” - J. Pulp Paper Sci. 30 (3), 82-90
- Missoum K., Belgacem M., Bras J. (2013) – “*Nanofibrillated Cellulose Surface Modification: A Review*” – Materials, 6, 1745-1766
- Moutinho I., Ferreira P., Figueiredo M. (2007) - “*Impact of Surface Sizing on Inkjet Printing Quality*” - Ind. Eng. Chem. Res. 46, 6183-6188
- Nunes, Tiago. *Produção, caracterização e aplicação de nanofibras de celulose*. Coimbra, 2014. Dissertação do Mestrado Integrado em Engenharia Química – Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra
- Ramos, Hélder. *Caracterização da superfície de papéis de impressão e escrita*. Coimbra, 2005. Seminário I e II, Licenciatura em Engenharia Química – Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra.
- Ridgway C., Gane P. (2012) – “*Constructing NFC-pigment composite surface treatment for enhanced paper stiffness and surface properties*” – Cellulose, 19, 547-560

- Sacui I., Nieuwendaal R., Burnett D., Stranick S., Jorfi M., Weder C., Foster E., Olsson R., Gilman J. (2014) – “*Comparison of the Properties of Cellulose Nanocrystals and Cellulose Nanofibrils Isolated from Bacteria, Tunicate, and Wood Processed Using Acid, Enzymatic, Mechanical, and Oxidative Methods*” – *Acs Appl. Mater. Interfaces* 2014, 6, 6127-6138
- Saito T., Isogai A. (2004) – “*TEMPO-Mediated Oxidation of Native Cellulose. The Effect of Oxidation Conditions on Chemical and Crystal Structures of the Water-Insoluble Fractions*” – *Biomacromolecules*, 5, 1983 – 1989
- Saraiva, Mikhail Silva. *Novos revestimentos da Superfície do Papel para Melhoria da Qualidade de Impressão*. Coimbra, 2009. Dissertação do Mestrado Integrado em Engenharia Química – Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra.
- Siddiqui N., Mills R., Gardner D., Bousfield D. (2011) – “*Production and Characterization of Cellulose Nanofibers from Wood Pulp*” – *Journal of Adhesion Science and Technology*, 25, 709-721
- Siqueira G., Bras J., Dufresne A. (2010) - “*New process of chemical grafting of cellulose nanoparticles with a long chain isocyanate*” - *Langmuir*, 26(1), 402–411
- Syverud K., Stenius P. (2009) – “*Strength and barrier properties of MFC films*” – *Cellulose*, 16, 75-85
- Taipale T., Österberg M., Nykänen A., Ruokolainen J., Laine J. (2010) – “*Effect of microfibrillated cellulose and fines on the drainage of kraft pulp suspension and paper strength*” – *Cellulose*, 17, 1005-1020

6.2. Netgrafia

URL 1 - Sriroth K., Sangseethong K. “*Starch: An Important Component of Paper Making Process*”; Cassava and Starch Technology Research Unit, Kasetsart University. Disponível em: <http://www.thaitapiocastarch.org/article17.asp> , consultado a 02/05/2015.

URL 2 - “*Inkjet*” – Digital print preservation portal. Disponível em <http://www.dp3project.org/technologies/digital-printing/inkjet>, consultado em 10/08/2015.

URL 3 – “Carbon Black Pigments for Superior Pigmented Inkjet Inks”, Technical Information – ORION Engineered Carbons. Disponível em <http://www.oecliterature.com/pdf/OEC-3027-R1%20TI%201291.pdf>, consultado em 01/09/2015.

Anexos

Anexo A - Cálculo dos rendimentos de produção das nanoceluloses e microceluloses utilizadas*

*Procedimento utilizado pelo Departamento de Engenharia Química - FCTUC

Equipamento: Centrifugador Hettich Universal 32

Conteúdo seco da amostra original

- a) Secar uma caixa de petri (d = 3.5 cm), numa estufa a 105°C durante 2h para remover todos os vestígios de água.
- b) Deixar arrefecer num exsiccador e pesar.
- c) Inserir a amostra original na caixa de petri e pesar.
- d) Secar tudo numa estufa a 105 °C durante 24 h (massa constante).
- e) Deixar arrefecer num exsiccador e pesar.
- f) Calcular o conteúdo seco (DC).

$$DC(\%) = (\text{massa de CNF secas} / \text{massa da amostra}) * 100$$

Operação prévia

- a) Secar duas provetas (tipo alto, 50 mL) e dois tubos de centrifugar (50 mL), numa estufa a 105 °C durante 2 h para remover todos os vestígios de água.
- b) Deixar o material arrefecer num exsiccador e pesar.

Condições de operação - CNF

- a) Diluir a amostra original até 0.2 % (agitação durante 1 h).
- b) Encher os tubos até 40 mL.
- c) Pesar os tubos cheios com a suspensão (para obter a massa de suspensão efetiva no tubo).
- d) Centrifugação (4500 rpm durante 20 min).
- e) Decantar devagar todo o sobrenadante para as provetas.
- f) Secar as provetas e os tubos de centrifugar numa estufa a 105°C durante 24 h (massa constante).

- g) Deixar o material arrefecer num exsicador e pesar.
- h) Subtrair a massa do material vazio à massa do material com CNF secas. Calcular o rendimento (E).

$$\text{Rendimento(\%)} = \left(\frac{\text{massa de CNF no sobrenadante}}{0.2\% * \text{massa da suspensão}} \right) * 100$$

Nota: As provetas são utilizadas em vez de caixas de petri, para reduzir a perda de matéria seca, pela dispersão de ar.

Anexo B - Preparação da suspensão de amido catiónico*

*Procedimento utilizado pelo Departamento de Engenharia Química - FCTUC

Pesam-se 10 gramas de amido catiónico e coloca-se num copo de 100 ml previamente tarado. Juntam-se 37 ml de água desmineralizada previamente aquecida a 60°C. Aquece-se a mistura (água + amido catiónico) com agitação constante e vigorosa até 65°C e adiciona-se então mais 20 ml de água aquecida a 60°C, para facilitar a agitação e evitar que a suspensão forme gel. Prolonga-se o aquecimento da mistura até 70°C e adiciona-se 3,3µL de enzima (α - amilase) sempre sobre forte agitação. Prolonga-se o aquecimento durante 5 minutos para temperaturas próximas de 80°C. Para terminar a reação de conversão enzimática adiciona-se 1,7 ml de solução de sulfato de zinco, mantendo sempre a agitação. Aquece-se a suspensão até uma temperatura entre 90-92°C, mantendo a agitação a esta temperatura durante 15 minutos (cozimento do amido). No final arrefece-se até 50°C. Realce-se que deve ser mantida agitação constante e vigorosa durante todo o processo e a temperatura controlada. Após a preparação da suspensão, procede-se ao ajustamento da consistência, sendo depois adicionada a quantidade de CNF ou PCC previamente calculada (sempre com razão de 10 % de CNF ou PCC e 90 % de amido).

Anexo C - Procedimento experimental para o cálculo dos grupos carboxílicos da nanofibrilas de celulose utilizadas (DEQ-FCTUC, outubro 2014)*

*Procedimento utilizado pelo Departamento de Engenharia Química - FCTUC

1 – Titulação Condutimétrica

Material:

- HCl (250 mL a 0,01 M)
- NaOH (250 mL a 0,01 M)
- 100 mg (base seca) de M/NFC
- Condutivímetro
- Sensor de pH
- Placa de agitação
- Agitador magnético
- Gobelé 250 mL (dos mais altos)
- Bureta 25 mL

Procedimentos:

A) Preparação das Soluções:

-Solução de HCl (250 mL, 0,01 M):

$$C[\text{mol/L}] = n[\text{mol}]/V[\text{L}] \rightarrow 0,01 = n/0,250 \rightarrow n = 0,0025 \text{ mol}$$

$$M[\text{g/mol}] = m_{\text{HCl}}[\text{g}]/n[\text{mol}] \rightarrow 36,46 = m_{\text{HCl}}/0,0025 \rightarrow m_{\text{HCl}} = 0,09115 \text{ g}$$

$$\%(\text{w/w}) = m_{\text{HCl}}[\text{g}] / m_{\text{Smae}}[\text{g}] \rightarrow 0,37 = 0,09115 / m_{\text{Smae}} \rightarrow m_{\text{Smae}} = 0,246 \text{ g}$$

$$\rho [\text{g/mL}] = m_{\text{Smae}}[\text{g}] / V_{\text{Smae}}[\text{mL}] \rightarrow 1,18 = 0,246 / V_{\text{Smae}} \rightarrow V_{\text{Smae}} = 0,209 \text{ mL} \sim 0,2 \text{ mL}$$

-Solução de NaOH (250 mL, 0,01 M):

$$C[\text{mol/L}] = n[\text{mol}]/V[\text{L}] \rightarrow 0,01 = n/0,250 \rightarrow n = 0,0025 \text{ mol } M[\text{g/mol}]$$

$$= m_{\text{NaOH}}[\text{g}]/n[\text{mol}] \rightarrow 40 = m_{\text{NaOH}}/0,0025 \rightarrow m_{\text{NaOH}} = 0,1 \text{ g}$$

OBSERVAÇÕES:

- A solução de HCl não necessita ter uma concentração rigorosa, pois é usada apenas para ajuste de pH.

A solução de NaOH precisa ter uma concentração rigorosa.

- No caso da solução de NaOH ser preparada a partir de *pellets*, é necessário ter em atenção dois aspectos: 1- Os *pellets* podem ter humidade e isso irá afectar a concentração obtida, portanto o melhor será secá-los na estufa a 105°C. 2-Após secagem, será quase impossível pesar exactamente a massa calculada. Então deve-se registar a massa efetivamente medida (ex: 0,105g) e recalcular então a concentração final da solução.

-A solução de NaOH poderá também ser obtida por diluição de uma solução mais concentrada de título rigorosamente conhecido (ex: solução padrão comercial 0,1 M ± 0.0001 M).

B) Massa de CNF:

- A consistência da suspensão de nanocelulose deve ser conhecida com rigor.

-Pesar a massa de suspensão de nanocelulose necessária para perfazer 100 mg de fibras (base seca). Registar a massa efetivamente medida e calcular a massa de fibra.

- Diluir a suspensão até perfazer 150 mL (com água ultrapura/milipore) e deixar em agitação magnética até completa homogeneidade.

C) Titulação de grupos carboxílicos:

- Aos 150 mL da suspensão de nanocelulose, adicionar HCl até pH igual a 3.

- Deixar em agitação por 10 min, antes de iniciar a medição.

- Titular com solução de NaOH, medindo a condutividade elétrica por cada porção de 0.5 mL de titulante adicionado.

- Parar a titulação quando o valor final de condutividade for próximo ao valor inicial.

D) Determinação da concentração de grupos carboxílicos:

- Determinar os pontos de equivalência traçando a curva de Condutividade (mS/cm) vs. Volume de NaOH (mL);

- Calcular a concentração de grupos carboxílicos através da seguinte equação:

$$[COOH] = (V2 - V1)/m \times C_{NaOH}$$

Onde,

[COOH] - Concentração de grupos carboxílicos (mmol/g)

$V_2 - V_1$ - Volume de NaOH adicionado entre os pontos de equivalência (mL)

C_{NaOH} - Concentração de NaOH (mmol/mL)

m - Peso seco de amostra de M/CNF utilizada (g)

Exemplo de gráfico obtido:

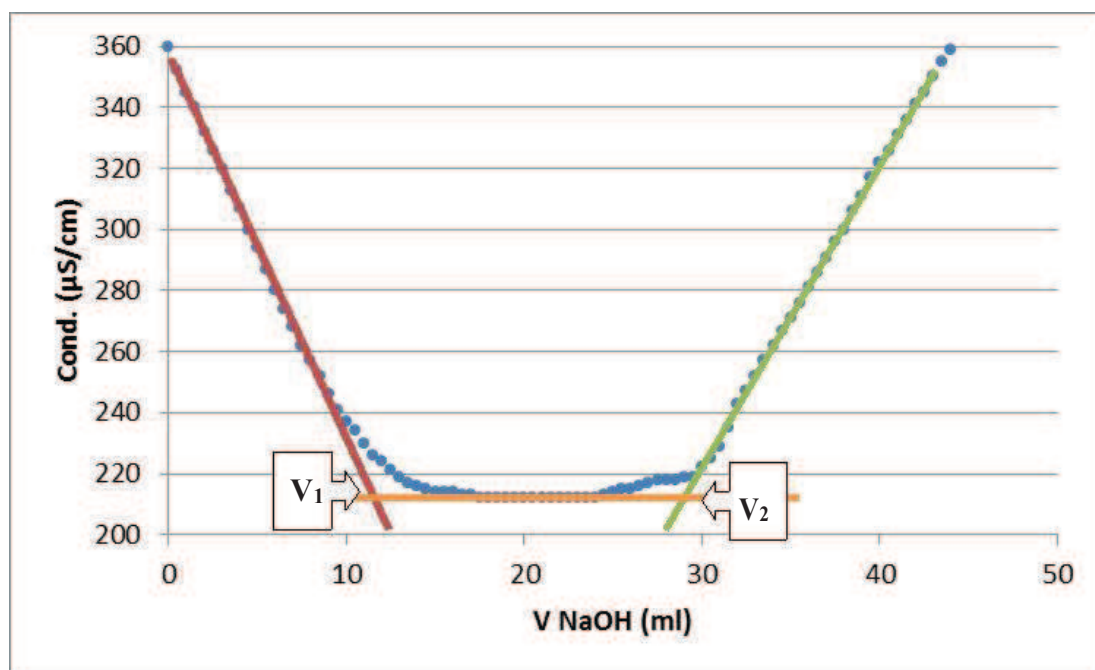


Figura C.1 - Exemplo de um ensaio de titulação condutimétrica.

- Traçar retas de ajuste linear aos pontos antes do início da curvatura e após curvatura da região horizontal, respectivamente linha vermelha e linha verde.

Traçar linha horizontal laranja e determinar os pontos V_1 e V_2 .

Anexo D - Gráficos e resultados das concentrações dos grupos carboxílicos para as nanofibrilas de celulose utilizadas*

*Procedimento utilizado pelo Departamento de Engenharia Química - FCTUC

CNF 4R2P

Foram efetuadas inicialmente duas réplicas para estas CNF:

- Réplica 1:

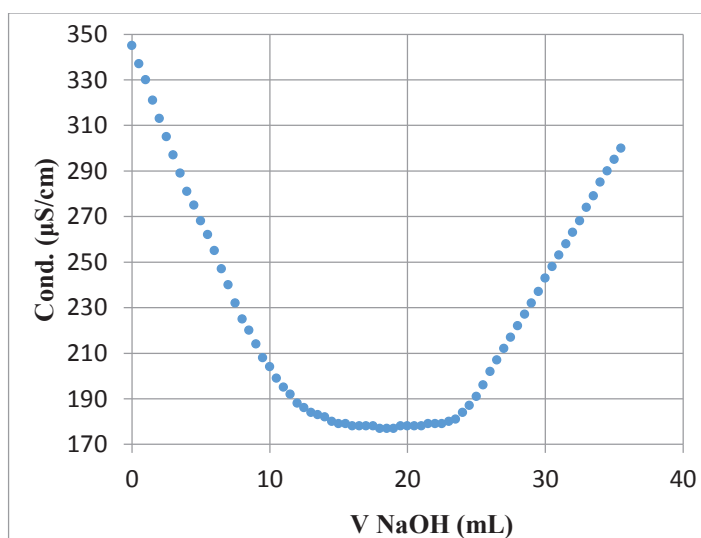


Figura D.1 - Curva de titulação para a réplica 1 das CNF 4R2P.

Tabela D.1 - Valores utilizados para os cálculos e resultado obtido para a [COOH] na réplica 1 das CNF 4R2P.

V_1 =	11.2	mL
V_2 =	24.2	mL
C_{NaOH} =	0.01	mmol/mL
w_{CNF} =	0.100	g
[COOH]=	1.30	mmol/g

- Réplica 2:

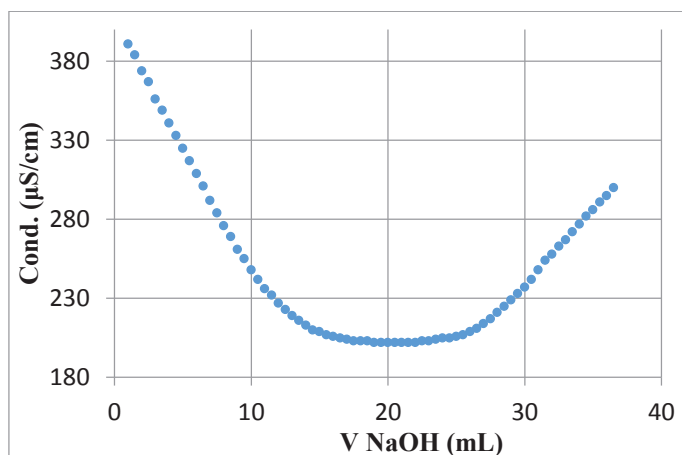


Figura D.2 - Curva de titulação para a réplica 2 das CNF 4R2P.

Tabela D.2 - Valores utilizados para os cálculos e resultado obtido para a [COOH] na réplica 2 das CNF 4R2P.

V_1 =	12.0	mL
V_2 =	20.7	mL
C_{NaOH} =	0.01	mmol/mL
w_{CNF} =	0.101	g
$[\text{COOH}]$ =	0.86	mmol/g

Devido aos valores obtidos para as duas primeiras réplicas não terem sido próximos, foi efetuada nova réplica para perceber qual o valor estaria mais correto.

- Réplica 3:

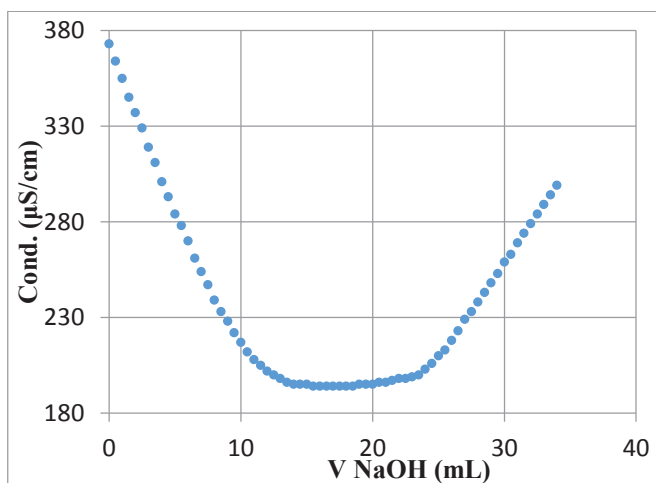


Figura D.3 - Curva de titulação para a réplica 3 das CNF 4R2P.

Tabela D.3 - Valores utilizados para os cálculos e resultado obtido para a [COOH] na réplica 3 das CNF 4R2P.

$V_1=$	10.8	mL
$V_2=$	24.1	mL
$C_{\text{NaOH}}=$	0.01	mmol/mL
$w_{\text{CNF}}=$	0.101	g
$[\text{COOH}] =$	1.32	mmol/g

A partir deste valor obtido, desprezou-se o calculado na réplica 2.

CNF 11R2P

Foram efetuadas duas réplicas para estas CNF:

- Réplica 1:

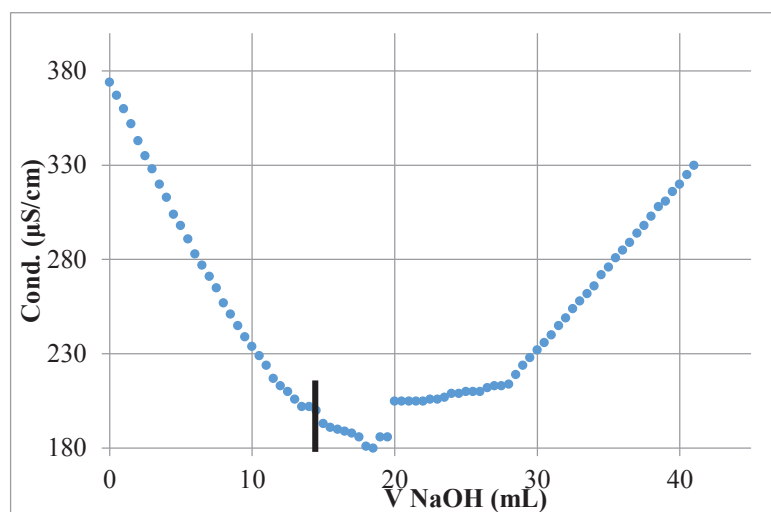


Figura D.4 - Curva de titulação para a réplica 1 das CNF 11R2P.

Tabela D.4 - Valores utilizados para os cálculos e resultado obtido para a [COOH] na réplica 1 das CNF 11R2P.

$V_1=$	12.4	mL
$V_2=$	27.4	mL
$C_{\text{NaOH}}=$	0.01	mmol/mL
$w_{\text{CNF}}=$	0.100	g
$[\text{COOH}] =$	1.50	mmol/g

A curva obtida nesta primeira réplica não tem uma tendência certa, pelo que se admitiu o volume V_1 quando começa a curva a ficar mais acentuada, como indicado pela linha a preto.

- Réplica 2:

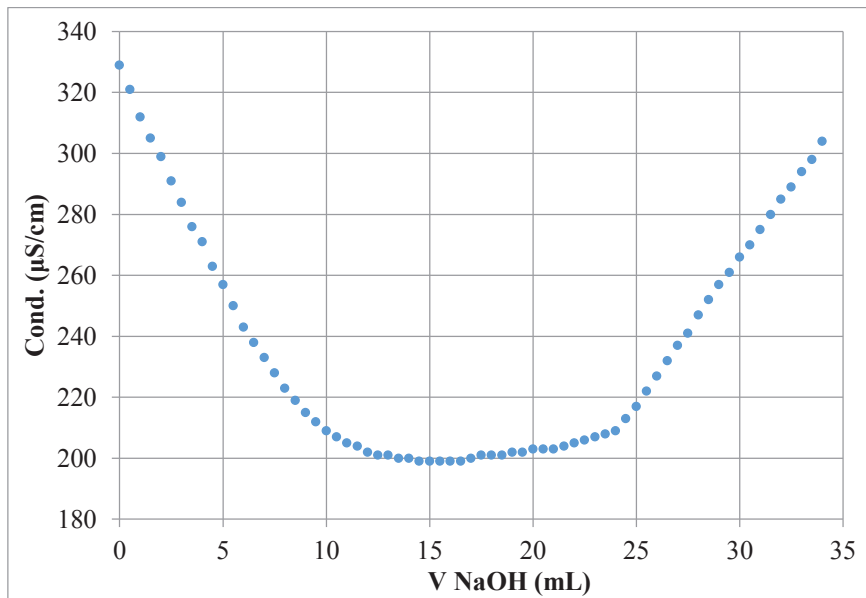


Figura D.5 - Curva de titulação para a réplica 2 das CNF 11R2P.

Tabela D.5 - Valores utilizados para os cálculos e resultado obtido para a [COOH] na réplica 2 das CNF 11R2P.

V_1 =	9.6	mL
V_2 =	23.6	mL
C_{NaOH} =	0.01	mmol/mL
w_{CNF} =	0.100	g
[COOH]=	1.40	mmol/g

Devido às réplicas serem bastante próximas, consideraram-se estes valores para o trabalho.

Anexo E - Procedimentos experimentais da técnica DLS *

*Procedimento utilizado pelo Departamento de Engenharia Química - FCTUC

Equipamento: Malvern Zetasizer Nano ZS
--

1. Tamanho

Dispersão dinâmica de luz (DLS)

Intervalo de medição: 0,6 nm a 6 μ m (diâmetro)

2. Potencial zeta

Eletroforese

Intervalo de medição: 3.8 nm a 100 μ m (diâmetro)

Condições de operação - CNF

- i) Diluição da amostra original até 0,1 % (agitado durante 1 hora)
- j) Centrifugação (4500 rpm durante 20 min) e análise do sobrenadante
- k) Uma nova cuvete de vidro ou uma célula capilar descartável (potencial zeta) e água milipore são necessários para cada nova amostra
- l) Devido à tendência para agregação, apenas deve ser considerada uma análise por cada amostra e o tempo de equilíbrio do equipamento deve estar fixado em 0.
- m) Índice de refração = 1,47 ($i=0$)
- n) O modelo utilizado para a deconvolução do sinal é o modelo CONTIN (o mais adequado para amostras polidispersas)

Nota: Centrifugação feita no equipamento Hettich Universal 32.

Anexo F - Valores obtidos para a distribuição de tamanhos de partículas

Tabela F.1 - Parâmetros medidos no *Zetasizer*.

Amostra	Tamanho médio (nm)	Intensidade pico 1 (%)	Intensidade pico 2 (%)	Intensidade pico 3 (%)
CNF 4R2P	1413	72.5	22.6	5.0
CNF 4R2P	1368	73.5	26.5	0.0
CNF 11R2P	627.2	76.9	22.3	0.9
CNF 11R2P	666.5	70.0	30.0	0.0
CNF 11R2P	635.8	55.4	29.6	9.9
CNF 11R2P	734.4	56.0	44.0	0.0
CNF 11R2P	624.9	65.9	28.6	5.5

Anexo G - Procedimento experimental para a determinação de ângulos de contacto*

*Procedimento utilizado pelo Departamento de Engenharia Química - FCTUC

1. Ligar o computador – password: zgrupo e o equipamento OCA20. Abrir o software “SCA20”.
2. Abrir uma folha de resultados e aceder ao menu “New Window”. Escolher a opção “result collection window”. Nota: ao abrir a folha de resultados verificar a dimensão do diâmetro propício para medição do ângulo de contacto estático (ref. size = 2 mm). Para facilitar no cálculo das energias de superfície, escolher nesta janela o líquido que se está a medir [Ex: Água-AS (Author NA)]
3. Encher a seringa com o líquido de teste e inserir a seringa na unidade. Premir o ícone “modo manual” para ajustar a seringa. Premir de novo o ícone para sair dessa opção.
4. Para verificar as condições de operação aceder ao menu “General Preferences” e escolher as opções abaixo:
 - “Drop types”: normal SD
 - “Calculation”: método Laplace-Young
 - “Result Window/Export Columns”: escolher os itens que se querem na folha de resultados: erros, ângulos de contacto, volume da gota, etc.
5. Definir o modo de injeção da gota do líquido de teste no menu “Toggle the visibility the DC bar”:
 - Volume: 10 μL para água, 7 μL para outros líquidos;
 - Modo: fast
6. Para deixar cair a gota clicar na opção “Dispense”.
7. Filmar a queda da gota premindo o ícone “câmara de filmar”.
8. Tirar a fotografia da gota no momento inicial do contacto com a superfície premindo o ícone “câmara fotográfica”.
9. Ajustar a linha de base: na janela aparecem duas linhas, mover uma à base da gota e a outra para o espaço entre o contorno da gota e a extremidade da agulha. Nota: a linha de base pode ser ajustada através do ícone “basis line detection” ou manualmente utilizando as setas do teclado.

10. Ajustar a linha do contorno da gota premindo o ícone “ “ e calcular o ângulo de contacto premindo o ícone “ “. Para ângulos de contacto perto de 90°C , verificar se o contorno da gota se ajusta melhor na opção “circle fitting” do menu superior.
11. Nova medição: premir o ícone “câmara de filmar”
12. Guardar folha de resultados.

Anexo H - Tabela com todos os revestimentos efetuados

1a Camada	2a Camada	1a Barra	2a Barra	Referência	Ângulo de contacto (°)	Pick-up (g/m ²)	Rugosidade Bendsen média (ml/min)	Espessura média (µm)	Permeabilidade ao ar (s)	Índice Tração (N.m/g)				D.O. Preto	D.O.R.	
										CD	MD	GMTI	Área Gamut			
BASE																
N/A	N/A	N/A	N/A	Base 1	77.02	N/A	477		12.44	23.24	81.10	43.41	7056	-	1.064	-
				Base 2	81.62		439		12.70	24.97	80.50	44.83	7053	-	1.065	-
				Base 3								0.00	6405	-	1.470	-
				Navigator	83.07				24.35	84.05	45.24	5968	-1087	1.536	1.443	
CNF 11R2P																
PCC(NF) + CNF (11R2P) (0.74 % consist.)	N/A	Lisa	N/A	R12.1	21.8	1.69	306	112	37.48	22.75	75.84	41.53	6204	-851	0.937	0.88
				R12.2	20.54	1.60	286	112	29.50	22.94	79.22	42.63	6099	-956	0.930	0.87
	CNF (11R2P)	Lisa	Lisa	R14.1	23.82	2.00	281	113	56.83	23.45	79.89	43.28	7112	58	1.115	1.05
				R14.2	25.42	2.04	322	112	78.68	24.05	76.81	42.98	7115	61	1.119	1.05
				R16.2	33.42	2.54	291	113	561.42	22.39	78.18	41.84	8146	1092	1.196	1.12
				R25.1	28.84	2.34	263	112	544.50	23.04	75.71	41.76	7213	375	1.623	
		Lisa	35	R25.2	27.76	2.08	267	111.6	435.85	23.29	80.66	43.35	7316	478	1.629	
				R37.1	25.69	2.52	253	112	500.40	22.23	74.33	40.65	7234	829	1.625	1.11
				R37.2	27.68	2.89	256	113	490.05	22.85	76.81	41.89	7378	973	1.643	1.12
				R38.1	24.73	2.74	265	112.6	454.80	24.29	76.66	43.15	7187	782	1.637	1.11
CNF (11R2P)	N/A	35	N/A	R18.2	29.54	1.63	344	112	434.33	23.86	77.22	42.92	7570	516	1.184	1.11
				R18.3	36.73	1.74	359	114	484.98	23.94	82.04	44.32	7535	481	1.157	1.09
PCC(MF) + CNF (11R2P)	CNF (11R2P)	Lisa	35	R32.2	32.55	1.23	318	111	529.73	24.01	79.46	43.68	6948	543	1.680	1.14
				R35.1	34.91	1.73	319	112	661.80	23.82	78.16	43.15	7734	1329	1.662	1.13
				R35.2	35.15	1.83	302	111.4	537.65	23.67	77.83	42.92	7658	1253	1.676	1.14
CNF 4R2P																
CNF (4R2P)	N/A	Lisa	N/A	R19.1	27.78	1.04			58.27	24.04	80.84	44.09	4990	-1848	1.349	
				R19.2		1.11			52.47	23.31	78.20	42.70	5051	-1787	1.373	
		35	R20.1	38.49	1.69			575.55	25.43	78.41	44.66	6770	-68	1.499		
			R20.2	35.23	1.70				24.54	80.51	44.44	8069	1231	1.555		
PCC(NF) + CNF (4R2P) (0.8% consist.)	N/A	Lisa	N/A	R21.1	13.31	2.97			127.28	22.77	79.42	42.52	5416	-1422	1.413	
				R21.2		2.47				23.57	79.73	43.35	5589	-1249	1.424	
	CNF (4R2P) (0.8% consist.)	Lisa	35	R22.1	20.84	2.76				23.33	79.38	43.03	6055	-783	1.485	
				R22.2	26.11	2.75				23.72	78.24	43.08	6422	-416	1.509	
				R23.1		4.46						0.00	7411	573	1.561	
				R23.2	36.45	3.00				24.35	75.32	42.83	7536	698	1.520	
				R27.1	32.42	2.47	278	111.8	757.47	23.34	80.37	43.31	7538	700	1.605	
				R27.2	30.71	3.08	251	113.4	695.80	24.41	78.73	43.84	7318	480	1.615	

1a Camada	2a Camada	1a Barra	2a Barra	Referência	Ângulo de contacto (°)	Pick-up (g/m ²)	Rugosidade Bendsen média (ml/min)	Espessura média (µm)	Permeabilidade ao ar (s)	Índice Tração (N.m/g)			Área Gamut	Δ Gamut	D.O. Preto	Δ D.O.
										CD	MD	GMTI				
PCC(NF) + CNF (4R2P) (1.11% consist.)	CNF (4R2P) (0.8% consist.)	Lisa	35	R24.1	32.13	4.83				23.23	76.62	42.19	7414	576	1.525	
				R24.2	30.34	3.99				23.59	78.16	42.94	7380	542	1.519	
Amido																
PCC(NF) + Amido (0.8% consist.)	CNF(4R2P)(0.8% consist.) + Amido(0.8% consist.)	Lisa	35	R28.1	29.47	2.59	303	113	383.65	23.30	75.59	41.96	6604	-234	1.576	
				R29.1	28.1	2.25	287	111	405.47	24.23	84.23	45.17	6630	-208	1.587	
				R29.2	27.84	2.26	302	112	426.15	24.14	80.05	43.96	6750	-88	1.592	
PCC(NF) + Amido (6% consist.)	CNF(4R2P)(0.8% consist.) + Amido(6% consist.)	Lisa	35	R30.1	23.75	12.70	345	129.8	566.00	20.81	71.30	38.52	7386	981	1.642	1.12
	CNF(4R2P)(0.8% consist.)	Lisa		R31.2	24.36	13.26	333	129.8	561.47	21.88	68.76	38.79	7284	879	1.662	1.13