



UNIVERSIDADE D  
COIMBRA

Rui Jorge Ribeiro de Aguiar Costa

**EFEITO DE NANOCELULOSES NO TRATAMENTO DE  
SUPERFÍCIE DE PAPEL DE IMPRESSÃO E ESCRITA:  
ESTUDO REOLÓGICO E INFLUÊNCIA NAS PROPRIEDADES  
DE RESISTÊNCIA**

Dissertação no âmbito do Mestrado Integrado em Engenharia Química no ramo de Biosistemas, orientada pelo Professor Doutor Paulo Jorge Tavares Ferreira e apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Setembro de 2019



Rui Jorge Ribeiro de Aguiar Costa

# **Efeito de Nanoceluloses no Tratamento de Superfície de Papel de Impressão e Escrita: Estudo Reológico e Influência nas Propriedades de Resistência**

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

## **Supervisores**

Professor Doutor Paulo Jorge Tavares Ferreira

## **Instituições**

Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da  
Universidade de Coimbra

Instituto de Investigação da Floresta e do Papel

Coimbra, 2019

Este trabalho foi preparado no âmbito do Projeto inpactus – Produtos e Tecnologia inovadores a partir do Eucalipto, Projeto N.º 21874 financiado no Portugal 2020 através do Fundo de Desenvolvimento Regional (FEDER), Compete 2020, nº246/eixo II/2017.

Cofinanciado por:



UNIÃO EUROPEIA  
Fundo Europeu  
de Desenvolvimento Regional

*“To be able to do something great in your life,  
you’re gonna have to realize your failures.  
You’re gonna have to embrace them  
and figure out how to overcome it.”*

Dave Chappelle



## Agradecimentos

Chegando ao final deste percurso, não poderia deixar de agradecer a todas as pessoas que prestaram a sua ajuda, e contribuíram para a elaboração deste trabalho.

Em primeiro lugar, agradeço ao Professor Doutor Paulo Ferreira pela oportunidade de trabalhar numa área pela qual tenho um grande interesse. As críticas e conselhos dirigidos ao longo do trabalho, assim como a disponibilidade demonstrada, foram muito importantes.

Agradeço à Ana Filipa por toda a ajuda prestada durante o trabalho laboratorial, tanto no DEQ como no RAIZ, e pelas constantes explicações fornecidas, tendo sido crucial para que fossem atingidos os objetivos propostos.

Agradeço também ao DEQ, ao RAIZ, e a toda a equipa envolvida por disponibilizar e ajudar com o funcionamento dos equipamentos necessários.

A todos os professores, funcionários e à comunidade do DEQ em geral por ter sido a minha segunda casa ao longo destes 6 anos.

À minha família, em especial aos meus pais, por todo o apoio não só durante a realização deste trabalho, mas em todo o percurso enquanto estudante, e enquanto pessoa.

À Patrícia pela motivação e força que me ajudaram a focar nos objetivos. A sua presença, e todo o apoio dado foram essenciais durante estes anos, e em especial durante a realização deste trabalho.

Por último, um obrigado ao Diogo, João e Inês, por serem uns ótimos vizinhos, e por toda a companhia e desmotivação dada, que também é bastante importante para ter sempre os pés bem assentes na terra.

A todos, um grande obrigado!





## Resumo

A competitividade existente na área do papel leva a que haja uma procura crescente de novas formas de criar, melhorar e otimizar novos produtos. É neste seguimento que surge o interesse em nanocelulose, cujas propriedades a tornam um material com bastante interesse em diversas áreas. Destacam-se o seu tamanho nanométrico, elevada área de superfície específica, boas propriedades de resistência mecânica e de barreira, e o facto de ser um material biodegradável, o que é relevante tendo em conta o peso dado a este tipo de material nos dias correntes.

O presente trabalho consistiu na aplicação de celulose nanofibrilada (CNF) no tratamento de superfície de papel de impressão e escrita. Foram realizados revestimentos em papel base, sem qualquer tratamento prévio, com diferentes formulações de CNF, amido e carboximetilcelulose (CMC). Produziram-se três tipos de CNF, diferindo entre si pelo pré-tratamento aplicado, com o objetivo de analisar as propriedades conferidas por cada um. Foi produzida celulose nanofibrilada apenas por tratamento mecânico (CNF-MEC), pré-tratada por hidrólise enzimática (CNF-ENZ), e pré-tratada por oxidação mediada por TEMPO (CNF-TEMPO).

Realizaram-se diversos testes de caracterização das CNF, de onde se verificou que as CNF-TEMPO apresentam propriedades bastante distintas das demais. As suas fibras apresentam um tamanho médio bastante inferior, e uma quantidade de material à escala nanométrica, dada pelo rendimento, de 95% contra 1,4% e 7,6% das CNF-MEC e CNF-ENZ, respetivamente. Ademais, a introdução de grupos carboxilo, além de influenciar as suas dimensões, resulta numa suspensão mais estável devido às forças de repulsão existentes, o que é comprovado pelo seu potencial zeta, de -62,6, sensivelmente o dobro das outras CNF.

Posteriormente, efetuou-se uma análise reológica aos três tipos de suspensões de CNF produzidos, de onde se evidenciou o seu comportamento pseudoplástico. Esta característica revelou-se benéfica aquando da etapa do revestimento, uma vez que quando as suspensões são distribuídas pela superfície da folha deixam de estar sujeitas à tensão de corte provocada por agitação magnética, o que resulta num acréscimo da viscosidade, aumentando a retenção das CNF à superfície. Além disso, tendo em conta o facto de a viscosidade das suspensões ser extremamente alta, mesmo a consistências a rondar 1% (w/w), estudou-se o efeito provocado pela adição de CMC. Observou-se que provoca imediatamente o abaixamento da viscosidade, permitindo trabalhar com

consistências cerca de duas vezes superiores, fator determinante para a fase de tratamento de superfície.

Uma vez feitos os revestimentos, analisaram-se as propriedades de resistência do papel. Houve um aumento considerável da resistência ao ar, duplicando quando se aplicou uma formulação com amido, CMC e CNF pré-tratada por hidrólise enzimática, comparativamente a uma folha com amido e CMC. Além disso, uma formulação do mesmo tipo, mas com CNF-TEMPO resultou numa folha pela qual não houve penetração de ar. Por outro lado, as CNF produzidas apenas mecanicamente não tiveram influência nesta propriedade.

No que toca às propriedades de resistência, verificou-se uma melhoria da resistência à tração em todos os casos, com destaque novamente para a formulação com CNF-TEMPO, onde a média geométrica do índice de tração (GMTI) aumentou de 31,68 (amido+CMC) para 33,71 N.m/g.

Analisou-se ainda a resistência superficial, de onde se concluiu que apenas as CNF-TEMPO são benéficas para esta propriedade, resultado da sua carga negativa e da elevada área de superfície específica, que lhe confere uma maior capacidade de estabelecer ligações com fibras da estrutura do papel.

**Palavras-chave:** Caracterização; Nanocelulose; Reologia; Resistência; Tratamento de superfície

## Abstract

The current competition in the paper industry leads to a growing demand of new ways to create, improve and optimize new products. This is where the interest in nanocellulose arises, whose properties make it a very attractive material in several areas. It stands out for its nanometric size, high specific surface area, good mechanical and barrier properties, and its biodegradability, which is very relevant considering the importance given to these materials nowadays.

In this work, nanofibrillated cellulose (NFC) was applied as surface treatment of printing paper. Base paper coating was performed with diverse formulations containing NFC, starch and carboxymethylcellulose (CMC). Three types of NFC suspensions were produced, differing from each other by the applied pre-treatment, aiming at the analysis of the properties conferred by each one. These three NFC samples were treated mechanically (NFC-MEC), one of them being pre-treated by enzymatic hydrolysis (NFC-ENZ), and other by TEMPO-mediated oxidation (NFC-TEMPO).

Several NFC characterization tests were performed, from which it was concluded that the NFC-TEMPO have properties that stand out from the others. Their fibers have a rather smaller average size, and a nanometer-scale quantity of material, given by the yield, of 95%, against 1,4% and 7,6% of NFC-MEC and NFC-ENZ, respectively. Furthermore, the introduction of carboxyl groups, besides influencing their dimensions, results in a more stable suspension due to the existing repulsion forces, which is proven by its zeta potential of -62,6, roughly twice the other NFCs.

Afterwards, a rheology analysis was performed on the three types of NFC suspensions produced, from which its shear thinning behavior was highlighted. This feature proved to be beneficial to the coating. This is related to the fact that when the suspensions are distributed over the sheet's surface, they are no longer subject to the shear stress caused by magnetic agitation, which results in an increase in viscosity, which leads to an increase of NFC retention at the surface. In addition, since the suspensions' viscosity is extremely high, even with consistencies of around 1% (w/w), the effect caused by the addition of CMC has been studied. It was observed that it immediately lowers its viscosity, allowing to work with consistencies about twice superior, a determinant factor for surface treatment.

Once the coatings were made, the paper resistance properties were analyzed. There was a considerable increase in air resistance, doubling when a formulation with starch, CMC and NFC pre-treated by enzymatic hydrolysis was applied, compared to a sheet with starch and CMC. In addition, a formulation of the same type, but with NFC-TEMPO resulted in a sheet through which there was no air penetration. On the other hand, NFC produced only by mechanical treatment had no influence on this property.

When it comes to resistance properties, there was an improvement in tensile strength in all cases, with emphasis again on the formulation with NFC-TEMPO, where the geometric mean of the tensile index (GMTI) increased from 31.68 (starch+CMC) to 33,71 N.m/g.

Surface strength was further analysed, from which it was concluded that only NFC-TEMPO are beneficial for this property, as a result of its negative charge and the high specific surface area, which gives a greater ability to bond with fibers in the paper structure.

**Keywords:** Characterization; Nanocellulose; Rheology; Resistance; Surface Treatment

# Índice

1	Motivação e Objetivos.....	1
2	Revisão Bibliográfica .....	3
2.1	Produção de pasta .....	3
2.2	Produção de papel.....	4
2.3	Celulose .....	5
2.4	Nanocelulose.....	6
2.4.1	Tipos de nanocelulose .....	7
2.4.2	Produção de CNF .....	9
2.5	Aplicação em <i>papermaking</i> .....	12
2.6	Caracterização de nanoceluloses .....	14
2.6.1	Rendimento .....	14
2.6.2	Tamanho das partículas.....	15
2.6.3	Grau de polimerização .....	15
2.6.4	Química de superfície.....	15
2.6.5	Reologia .....	16
2.7	Caracterização de papel de impressão e escrita .....	18
3	Materiais e Métodos .....	21
3.1	Materiais .....	22
3.2	Produção de CNF.....	22
3.2.1	Pré-tratamento da pasta .....	22
3.2.2	Tratamento mecânico - Homogeneização .....	23
3.3	Caracterização das CNF.....	24
3.3.1	Consistência .....	25
3.3.2	Rendimento .....	25

3.3.3 Tamanho das partículas.....	25
3.3.4 Grau de polimerização .....	26
3.3.5 Química de Superfície .....	27
3.3.6 Reologia .....	27
3.3.7 Microscopia Eletrônica de Varrimento com Emissão de Campo .....	28
3.4 Amido e CMC.....	29
3.5 Preparação de amostras a usar no revestimento.....	29
3.6 Caracterização de papel revestido.....	32
3.6.1 <i>Pick up</i> e rugosidade .....	32
3.6.2 Propriedades de barreira.....	33
3.6.3 Resistência à tração .....	34
3.6.4 Resistência superficial.....	35
4 Resultados e Discussão.....	37
4.1 Caracterização das CNF.....	37
4.1.2 Distribuição de tamanhos e química de superfície.....	38
4.1.3 FE-SEM.....	39
4.2 Reologia das suspensões de CNF .....	41
4.3 Caracterização do papel revestido .....	50
4.3.1 Tratamento de superfície.....	50
4.3.2 Revestimentos com CNF.....	50
4.3.3 Formulações com CNF, CMC e amido.....	53
5 Conclusões.....	67
7 Anexos.....	77

## Índice de figuras

<b>Figura 1</b> - Diagrama geral de uma máquina de papel.....	5
<b>Figura 2</b> - Estrutura molecular da celulose. Grau de polimerização = $2n+2$ .....	5
<b>Figura 3</b> - Nomenclatura de nanoceluloses. ....	7
<b>Figura 4</b> - Esquema da reação de oxidação mediada por TEMPO.....	11
<b>Figura 5</b> - Plano de trabalhos para a parte experimental. ....	21
<b>Figura 6</b> - Produção de CNF.....	24
<b>Figura 7</b> - Viscosímetro de Ostwald.....	26
<b>Figura 8</b> - Viscosímetro de Brookfield.....	28
<b>Figura 9</b> - a)Revestidora; b)Barras 0 (lisa) e 35 (rugosa).....	31
<b>Figura 10</b> - Dispermat.....	31
<b>Figura 11</b> - Rugosidade de Bendtsen.....	33
<b>Figura 12</b> - Resistência ao ar (Gurley). ....	34
<b>Figura 13</b> - Ceras Dennison.....	35
<b>Figura 14</b> - Imagens FE-SEM de CNF-MEC. a)10000x; b) 20000x. ....	40
<b>Figura 15</b> - Imagens FE-SEM de CNF-ENZ. a) 10000x; b) 20000x. ....	40
<b>Figura 16</b> - Imagens FE-SEM de CNF-TEMPO. a) 5000x; b) 10000x.....	41
<b>Figura 17</b> - Evolução da viscosidade com o tempo a 200 rpm.....	42
<b>Figura 18</b> - Variação da viscosidade ao longo do tempo (CNF-TEMPO). a) 200 rpm, 0,2 w/w%; b) 200 rpm, 0,3 w/w%; c) 200 rpm, 0,4 w/w%; d) 150 rpm, 0,5 w/w%. ....	43
<b>Figura 19</b> - Evolução da viscosidade em função da taxa de deformação. a) CNF-MEC; b) CNF-ENZ. ....	44
<b>Figura 20</b> - Evolução da viscosidade em função da taxa de deformação em CNF-TEMPO. a) 0,2 w/w%; b) 0,3 w/w%; c) 0,4 w/w%; d) 0,5 w/w%. ....	46
<b>Figura 21</b> - Variação da viscosidade, para diferentes consistências de CNF-TEMPO, a 60 rpm. ....	47
<b>Figura 22</b> - Evolução da viscosidade em função da taxa de deformação. a) CNF-MEC; b) CNF-ENZ; c) CNF-TEMPO. ....	49
<b>Figura 23</b> - <i>Pick up</i> vs barra utilizada.....	52
<b>Figura 24</b> - Gurley vs <i>Pick up</i> . a) CNF-MEC e CNF-ENZ; b) CNF-TEMPO.....	52
<b>Figura 25</b> - <i>Pick up</i> de papel revestido. ....	54
<b>Figura 26</b> - Resistência ao ar. a) CNF-MEC; b) CNF-ENZ; c) CNF-TEMPO.....	56
<b>Figura 27</b> - Resistência ao ar associado às formulações com CNF, CMC e amido. ....	57

<b>Figura 28</b> - Rugosidades. a) CNF-MEC; b) CNF-ENZ; c) CNF-TEMPO.....	59
<b>Figura 29</b> - Imagens SEM de folhas a 500x de ampliação. a) Papel base (B); b) ENZ (E1.3); c) TEMPO (T2.2); d) Amido (Am1). .....	60
<b>Figura 30</b> - Resistência à tração. a) CNF-MEC; b) CNF-ENZ; c) CNF-TEMPO. ....	61
<b>Figura 31</b> - Resistência à tração associada aos três tipos de CNF.....	63
<b>Figura 32</b> - Resistência superficial. a) CNF-MEC; b) CNF-ENZ; c) CNF-TEMPO.....	64



## Índice de tabelas

<b>Tabela 1</b> - Composição química de <i>hardwoods</i> .....	3
<b>Tabela 2</b> - Propriedades das nanoceluloses. ....	6
<b>Tabela 3</b> - Tipos de nanocelulose. ....	8
<b>Tabela 4</b> - Métodos de produção de nanocelulose.....	12
<b>Tabela 5</b> - Técnicas de caracterização de nanoceluloses. ....	17
<b>Tabela 6</b> - Propriedades a medir em papel revestido.....	19
<b>Tabela 7</b> - Material utilizado na oxidação mediada por TEMPO.....	23
<b>Tabela 8</b> - Passagem das suspensões no homogeneizador. ....	24
<b>Tabela 9</b> - Proporções mássicas (base seca) utilizadas nos revestimentos. ....	32
<b>Tabela 10</b> - Propriedades das CNF. ....	37
<b>Tabela 11</b> - Tamanho médio por DLS. ....	38
<b>Tabela 12</b> - Potenciais zeta das suspensões. ....	39
<b>Tabela 13</b> - Constantes do modelo de Ostwald-de Waele. ....	48
<b>Tabela 14</b> - Revestimentos realizados com CNF.....	51
<b>Tabela 15</b> - Revestimentos realizados com CNF+CMC. ....	54
<b>Tabela 16</b> - Propriedades de resistência mecânica e rugosidades de papel revestido. ....	58



## Lista de abreviações de símbolos

AFM – Atomic Force Microscopy

AR – *Aspect Ratio*

C – Concentração

C6 – Carbono 6 da celulose

CED – Cuproetilenodiamina

CD – Direção Transversal

CIEPQPF – Centro de Investigação em Engenharia dos Processos Químicos e dos Produtos da Floresta

CMC – Carboximetilcelulose

CMF – Microfibras de Celulose

CNC – Nanocristais de Celulose

CNF – Nanofibras de Celulose/ Celulose Nanofibrilada

CNF-ENZ – Celulose Nanofibrilada produzida por hidrólise enzimática e homogeneização

CNF-MEC – Celulose Nanofibrilada produzida por homogeneização

CNF-TEMPO – Celulose Nanofibrilada produzida por oxidação mediada por TEMPO e homogeneização

D – Coeficiente de difusão

DLS – *Dynamic Light Scattering*

DP – Grau de Polimerização

FE-SEM – *Field Emission Scanning Electron Microscopy*

GMTI – Média Geométrica do Índice de Tração

GP – Grau de Polimerização

ISO – *International Standardization Organization*

k – Índice de Consistência

$k_B$  – Constante de Boltzmann

MD – Direção Longitudinal

$n$  – Índice de comportamento de fluido

$r$  – Raio esférico equivalente

RAIZ – Instituto de Investigação da Floresta e do Papel

rpm – Rotações por minuto

SEM – *Scanning Electron Microscopy*

SR – Schopper-Riegler

T – Temperatura

TEM – Transmission Electron Microscopy

TEMPO – n-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina

TI – Índice de Tração

$\mu$  – Viscosidade Intrínseca

$\gamma$  – Taxa de deformação de corte

$\eta$  – Viscosidade dinâmica





# 1 Motivação e Objetivos

A indústria da pasta e papel é, neste momento, uma das mais importantes na economia nacional, representando cerca de 5% das exportações nacionais. A elevada exigência no que toca à qualidade do produto, associada a uma rápida evolução das tecnologias, nomeadamente no que diz respeito a papéis de impressão e escrita, tornam este mercado extremamente competitivo. Como tal, há uma procura constante de novas alternativas e formas de melhorar as propriedades destes produtos. É neste campo que surge a aposta em nanocelulose, que além de ter propriedades que a torna muito interessante em diversas áreas, é um material proveniente de fontes renováveis, o que leva a que haja um aumento na sua procura devido à crescente preocupação ambiental.

O objetivo do presente trabalho consiste no estudo do efeito de nanoceluloses no tratamento de superfície de papel de impressão e escrita. Para tal, serão produzidas nanoceluloses através de diferentes tratamentos, sendo efetuado um estudo reológico das suspensões, analisando a influência do tipo de tratamento e das concentrações. Será também estudada a incorporação de aditivos, tais como amido e carboximetilcelulose, com o objetivo de otimizar a sua aplicação. Após os revestimentos, serão realizados diversos testes, de modo a analisar as suas propriedades, com o objetivo de aferir se há melhorias nas propriedades de resistência, e quais as formulações que levam a melhores resultados.

O presente documento divide-se em cinco capítulos, sendo neste primeiro apresentados os motivos que levaram à sua realização, assim como os principais objetivos. O capítulo 2 dedica-se à revisão bibliográfica e estado da arte, onde se expõem os conceitos teóricos chave para a realização do trabalho. O objetivo do capítulo 3 passa por exibir os procedimentos e metodologias utilizados ao longo da parte experimental, ao passo que no capítulo 4 apresentam-se os resultados experimentais obtidos, e respetiva análise. Por fim, no capítulo 5, serão retiradas as conclusões acerca do trabalho realizado, com uma breve referência acerca de possíveis trabalhos futuros nesta área.





## 2 Revisão Bibliográfica

### 2.1 Produção de pasta

O processo de produção de papel envolve diversos passos, desde o tratamento da matéria-prima e produção de pasta, até ao produto final. No presente trabalho utilizou-se pasta proveniente de eucalipto, mais especificamente da espécie *Eucalyptus globulus*, que, segundo os últimos registos existentes do Instituto da Conservação de Natureza e das Florestas, se estima ser a principal ocupação florestal de Portugal continental, com cerca de 812 mil hectares (ICNF, 2013). Trata-se de uma madeira de fibra curta (*hardwood*), com fibras de comprimento entre 0,8 e 1,4 mm, e diâmetro entre 10 a 20  $\mu\text{m}$  (Ferreira, 2000). A sua composição química, assim como das *hardwoods* no geral, encontra-se resumida na Tabela 1.

**Tabela 1** - Composição química de *hardwoods*. Adaptado de Carvalho (1999).

	<i>E. globulus</i>	<i>Hardwoods</i>
<b>Celulose (% w/w)</b>	47-58	41-58
<b>Hemicelulose (% w/w)</b>	12-22	17-26
<b>Lenhina (% w/w)</b>	19-30	20-36
<b>Extratáveis (% w/w)</b>	1,0-3,0	0,5-4,0
<b>Cinzas, amidos, pectinas (% w/w)</b>	0,3-0,9	1,0-3,0

Atentando à tabela é possível verificar que a composição química do *E. globulus* tem características bastante interessantes, nomeadamente no que diz respeito às quantidades de celulose e lenhina presentes.

O teor de lenhina é de grande relevância, uma vez que tem influência direta nas propriedades da pasta, obtida a partir da madeira. No geral, a aptidão papelreira é potenciada após a remoção da lenhina, uma vez que esta limita a capacidade de ligação entre as fibras, o que resultaria num papel menos resistente. Além disso, quando é utilizada pasta com um elevado teor de lenhina para a produção de nanocelulose, os diâmetros das fibrilas formadas apresentam uma maior dimensão relativamente ao pretendido. As hemiceluloses, polissacarídeos presentes em grande quantidade na madeira, influenciam também esta propriedade, uma vez que limitam a ligação entre as nanofibras (Spence *et al.*, 2010a; Spence *et al.*, 2010b).

Existem diversos processos para a obtenção de pasta, tanto químicos como mecânicos. No presente trabalho foram utilizadas fibras obtidas por tratamento químico, mais especificamente pelo

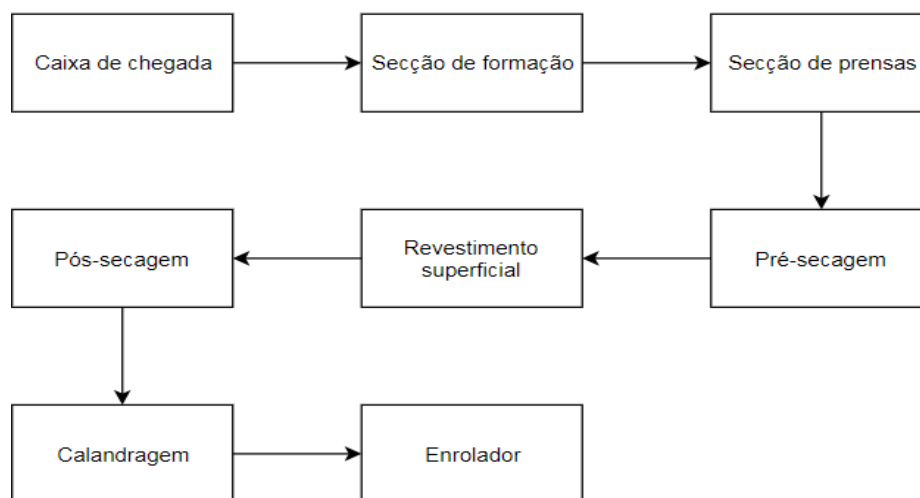
processo *Kraft*, ou processo “ao sulfato”. Neste, é utilizado um licor de cozimento, constituído por hidróxido de sódio e sulfureto de sódio, de modo a promover a deslenhificação, a temperaturas e pressões elevadas (Carvalho, 1999). Além de ser largamente o tratamento químico mais utilizado, constituindo cerca de 90% das pastas químicas produzidas mundialmente, a pasta produzida é também a matéria-prima mais utilizada como ponto de partida para a produção de nanoceluloses (Lavoine *et al.*, 2012).

## 2.2 Produção de papel

Para a produção de papel é necessário misturar a suspensão de pasta com outros componentes, tais como o amido, cargas minerais, agentes de colagem (conferem hidrofobicidade ao papel), agentes de retenção e branqueadores óticos, formando-se desta forma o *furnish*.

A primeira secção da máquina de papel é denominada por caixa de chegada. Nesta ocorre a homogeneização da pasta, com zonas de turbulência que evitam possíveis fenómenos de floculação. De seguida a mistura é ejetada, a velocidade controlada, para a secção de formação, onde é removida uma grande quantidade de água, cerca de 97% (w/w), com o intuito de garantir uma distribuição uniforme das fibras. Estas distribuem-se na tela de formação preferencialmente na direcção da longitudinal (MD), e em menor quantidade na direcção transversal (CD). Como consequência, as folhas formadas serão anisotrópicas, o que significa que as fibras tomam uma direcção preferencial.

De seguida a mistura é encaminhada para uma secção de prensagem, onde é retirada água por ação mecânica, obtendo-se nesta fase uma mistura com aproximadamente 50% de consistência (Silva, 2015). Para remover a água ligada às fibras, é necessária energia térmica. Como tal, após a prensagem, dá entrada na secaria, que engloba a pré-secagem, uma eventual colagem superficial e pós-secagem. Nesta fase, há um grande fortalecimento das ligações entre as fibras, atingindo-se consistências na ordem dos 98% (Silva, 2015). Finalmente ocorrem a calandragem, onde são utilizados dois rolos de aço que pressionam o papel e aumentam a sua lisura, e o enrolamento, onde o produto final é enrolado em bobines de grandes dimensões e encaminhado para o armazém. O processo que ocorre na máquina de papel encontra-se esquematizado na Figura 1.

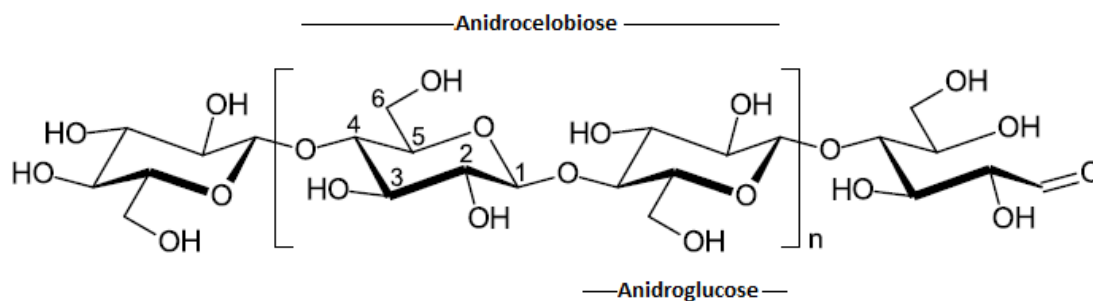


**Figura 1** - Diagrama geral de uma máquina de papel.

### 2.3 Celulose

A celulose, considerado o composto orgânico mais abundante da natureza derivado de biomassa, pode ser obtida a partir de diversas fontes. A madeira é a mais utilizada mundialmente, embora também se destaquem as algas, fungos, alguns invertebrados e bactérias (Blanco *et al.*, 2018; Nechyporchuk *et al.*, 2016a).

Quimicamente, trata-se de um homopolissacarídeo linear, constituído por carbono, hidrogénio e oxigénio, em que os blocos da cadeia polimérica são moléculas de glucose, que quando conectadas por ligações  $\beta$ -1,4-glicosídicas formam unidades denominadas por anidrogucose. A junção de duas destas dá origem à anidrocelobiose, a unidade de repetição da celulose, como esquematizado na Figura 2. No entanto, o grau de polimerização, que diz respeito à quantidade de unidades de monómero, tem em conta o número de unidades de anidrogucose, podendo este variar entre as centenas e as dezenas de milhares (Blanco *et al.*, 2018; Lavoine *et al.*, 2012).



**Figura 2** - Estrutura molecular da celulose. Grau de polimerização =  $2n+2$ . Adaptado de Nechyporchuk *et al.* (2016a).

O presente trabalho tem como foco, sobretudo, a celulose à escala nanométrica, ou seja, a nanocelulose.

## 2.4 Nanocelulose

A nanocelulose pode ser definida como um conjunto de cadeias de celulose com, pelo menos, uma dimensão inferior a 100 nm (Nechyporchuk *et al.*, 2016a). Ao longo dos últimos anos tem havido um interesse crescente em relação à utilização deste tipo de material. São recorrentes os estudos que avaliam a sua utilização em diversas aplicações, estando abrangidas áreas como a farmacêutica, cosmética, papelreira, entre outras (Brodin *et al.*, 2014). Mousavi *et al.* (2018) destacam a sua utilização na indústria papelreira como aditivo na parte húmida e também como agente de revestimento. Para tal contribuem diversas propriedades das nanoceluloses (Tabela 2), com destaque para a sua biodegradabilidade, baixa toxicidade, e elevadas área de superfície específica e *Aspect Ratio*, que é definido como a relação entre comprimento e diâmetro (Boufi *et al.*, 2016; Lavoine *et al.*, 2012).

**Tabela 2** - Propriedades das nanoceluloses.

<b>Propriedades das nanoceluloses</b>	Baixa densidade
	Baixa toxicidade
	Baixo coeficiente de expansão térmica
	Biodegradabilidade
	Elevada área de superfície específica
	Elevado <i>Aspect Ratio</i>
	Excelentes propriedades de barreira
	Flexibilidade
	Potencial para estabelecer pontes de hidrogénio
	Renovabilidade

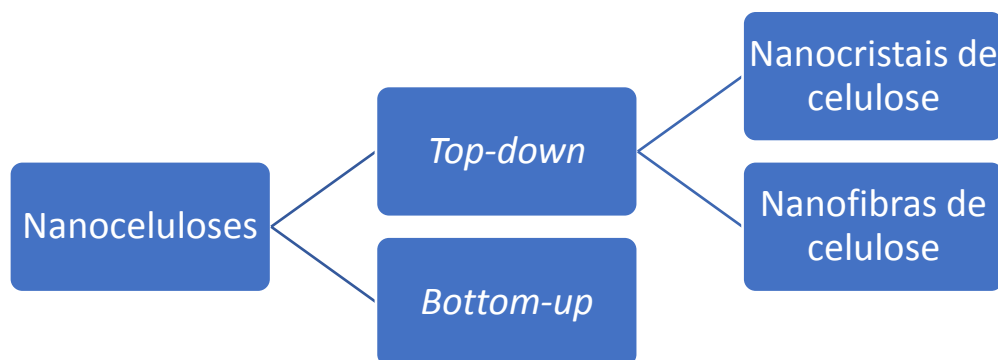
O desenvolvimento sustentável tem, ao longo dos anos, desempenhado um papel com cada vez mais peso na indústria em geral. Tendo em conta este aspeto, a renovabilidade, biodegradabilidade, e baixa toxicidade são propriedades chave para o interesse neste tipo de material. A elevada área de superfície específica é também uma característica fundamental, uma vez que promove a formação de ligações entre fibras, o que além de tornar a estrutura mais forte, aumenta a densidade, rigidez e a resistência à tração (Boufi *et al.*, 2016). Esta estrutura, bastante coesa, é também

fortemente influenciada pela elevada capacidade para estabelecer pontes de hidrogénio (Lavoine *et al.*, 2012).

#### 2.4.1 Tipos de nanocelulose

A produção de nanocelulose, e de um nanomaterial no geral, pode partir de duas classes de métodos distintos. Os métodos *Bottom-Up* são aqueles em que o material é produzido partindo de uma base elementar, até à obtenção das nanofibras. Dentro desta classe, para o fabrico de nanocelulose destacam-se a nanocelulose bacteriana, em que é produzida com a intervenção de bactérias, a partir de açúcares de baixo peso molecular, e as nanoceluloses produzidas por *electrospinning* (Nechyporchuk *et al.*, 2016a; Nunes, 2014).

Por outro lado, existem os métodos *Top-Down*, que são largamente mais utilizados, onde se recorre a métodos de desagregação de fibras de celulose para obter fibras de tamanho reduzido. No que diz respeito à nomenclatura, ainda não foi possível chegar a um consenso, existindo diversas organizações e comités técnicos a abordar este tema. Nechyporchuk *et al.* (2016a) sugerem uma divisão em duas grandes classes com base nos passos envolvidos na sua preparação. Esta é feita em Nanocristais de Celulose (CNC), também denominados por *nanowhiskers* de celulose, e Nanofibras de Celulose (CNF), também chamados de nanofibrilas de celulose, celulose nanofibrilada, ou celulose microfibrilar, como esquematizado na Figura 3. A partir deste momento, no presente trabalho, o segundo tipo mencionado acima será sempre referido como celulose nanofibrilada, ou CNF.



**Figura 3** - Nomenclatura de nanoceluloses.

Os CNC, tal como os restantes tipos de nanoceluloses, são produzidos sob condições controladas de temperatura, tempo e agitação. Ocorre uma hidrólise ácida, pelo que são formados cristais com elevado grau de pureza, uma vez que as zonas amorfas da celulose são atacadas, deixando as zonas cristalinas intactas, resultado da estrutura organizada que lhes é característica (Azizi Samir *et al*, 2005).

No que toca à CNF, consiste num agregado de nanofibrilas de celulose, e apresenta uma estrutura em teia, altamente entrelaçada, tendo uma grande capacidade de formar uma rede rígida (Lu *et al.*, 2008). Além disso, distinguem-se das CNC não só pelas diferentes dimensões, nomeadamente no que respeita ao comprimento das fibras, mas também por possuírem zonas amorfas e cristalinas. Quanto à sua produção, pode ser realizada recorrendo a um tratamento mecânico, ou a uma combinação com pré-tratamento químico ou enzimático. De salientar que, no caso de apenas ser efetuado tratamento mecânico, praticamente não serem criadas nanofibras, uma vez que as fibras formadas têm dimensões na ordem dos micrómetros. Apesar de o termo mais correto neste caso ser Microfibras de Celulose (CMF), de modo a facilitar a leitura, serão também referidas como CNF. De notar que os intervalos das dimensões das diferentes nanoceluloses variam de autor para autor. Na Tabela 3 apresentam-se as dimensões de diferentes tipos de nanocelulose, com base nos valores propostos pela ISO/TC 229.

**Tabela 3** - Tipos de nanocelulose.

<b>Tipos de processamento</b>	<b>Tipos de celulose</b>	<b>Processo</b>	<b>Dimensões</b>
Métodos <i>bottom-up</i>	Nanocelulose bacteriana	Síntese bacteriana	Diâmetro: 20 - 100 nm
	CNC	Hidrólise ácida	Diâmetro: 3 - 50 nm Comprimento: 100 - vários $\mu\text{m}$ $5 < \text{AR} < 50$
Métodos <i>top-down</i>	CNF	Pré-tratamento químico/enzimático + mecânico	Diâmetro: 5 - 50 nm Comprimento: até vários $\mu\text{m}$ $\text{AR} > 50$

## 2.4.2 Produção de CNF

As CNF podem ser produzidas, como já foi referido, a partir de fibras naturais, por diferentes métodos. Podem ser utilizados processos de desintegração mecânica, química, enzimática, ou uma combinação destes.

No que toca a tratamentos mecânicos, há diversas técnicas às quais se pode recorrer, tais como a microfluidização, moagem, *cryocrushing*, refinação ou homogeneização (Lavoine *et al.*, 2012). Este último tem sido o mais utilizado, e consiste na utilização de um homogeneizador, no qual uma suspensão de fibras é submetida a elevadas pressões, de forma a passar num orifício de pequenas dimensões (Turbak *et al.*, 1983). Este processo resulta numa redução do tamanho das fibras devido aos impactos sofridos no interior do equipamento, o que associado ao fenómeno de depressurização súbita, provoca fenómenos de cavitação com grande influência na destruturação das fibras. Um fator importante a ter em conta neste tipo de processo, é o facto de a viscosidade das suspensões aumentar com o número de passagens pelo homogeneizador (Aulin *et al.*, 2010). Este fenómeno poderá causar dificuldades de operação, uma vez que quando se opera com fluidos bastante viscosos torna-se mais difícil atingir pressões elevadas no interior do equipamento, o que terá impacto direto nas dimensões e características das CNF formadas.

A principal desvantagem associada aos tratamentos mecânicos para a produção de CNF consiste nos elevados consumos energéticos para que ocorra a desintegração da pasta, o que leva a gastos substanciais do ponto de vista económico. Para atenuar este problema começaram a ser utilizados pré-tratamentos químicos e enzimáticos, que têm como objetivos a obtenção de fibras menos rígidas, o que resulta na redução da energia necessária posteriormente, e o aumento do grau de fibrilação durante o procedimento mecânico (Brodin *et al.*, 2014; Lavoine *et al.*, 2012; Spence *et al.*, 2011). Dependendo da extensão do pré-tratamento, a energia utilizada na desintegração da celulose pode ser reduzida drasticamente, desde cerca de 100 kWh/kg até 1 - 2 kWh/kg (Tejado *et al.*, 2012).

### 2.4.2.1 Hidrólise Enzimática

Pääkko *et al.* (2007) apresentaram um método para a desintegração de fibras combinando hidrólise enzimática com tratamento mecânico. Os autores adicionam uma enzima endoglucanase a uma suspensão de pasta previamente refinada, sob condições controladas de pH e temperatura, com o intuito de promover aquilo que se denomina por hidrólise enzimática.

Verificou-se que a utilização de endoglucanases resultou numa hidrólise seletiva de celulose não cristalina, o que permite uma desintegração mecânica das fibras que forma elementos celulósicos à nanoescala, com valores elevados de AR. Além disso confirmou-se que a adição da enzima promove a delaminação da parede celular, o que facilita a desintegração mecânica, e previne também possíveis bloqueios aquando da passagem da suspensão pelo homogeneizador.

De notar que a quantidade de enzima a adicionar tem de ser controlada. Isto porque se for aplicada uma dose demasiado elevada, pode resultar no efeito contrário ao esperado, diminuindo a eficiência da homogeneização.

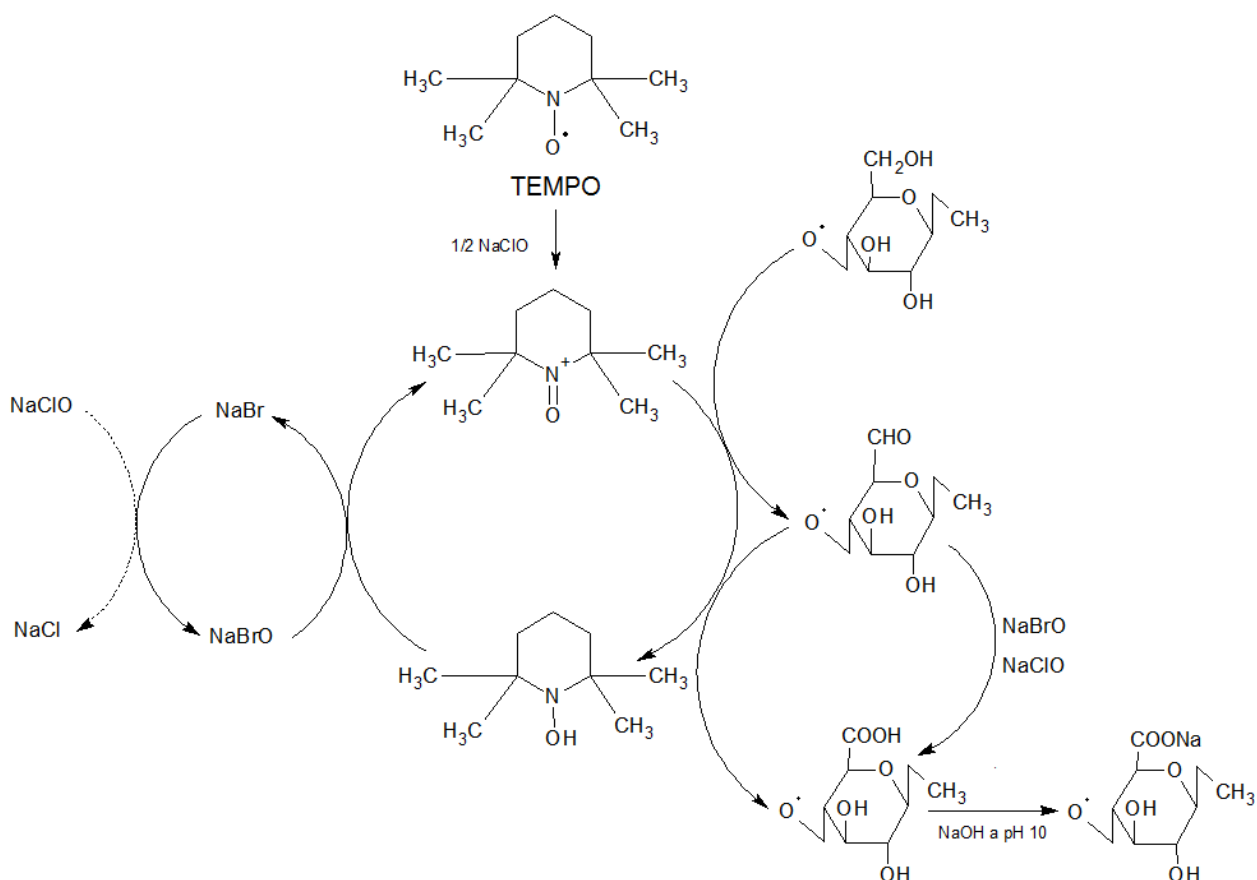
Henriksson *et al.* (2007) concluem que mesmo com baixas concentrações de enzima é notável a maior facilidade com que ocorre a posterior desintegração mecânica. No entanto, o tamanho médio das fibras produzidas é substancialmente superior comparativamente a quando se utilizam quantidades maiores de enzima.

Outro aspeto crucial, além da quantidade de enzima endoglucanase e das condições de pH e temperatura, é a consistência da pasta utilizada, que está diretamente relacionada com a concentração da enzima no meio. Além disso, revela-se um fator determinante tendo em conta as propriedades mecânicas finais (Tarrés *et al.*, 2016b).

#### 2.4.2.2 Oxidação mediada por TEMPO

A oxidação mediada pelo radical n-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (TEMPO) tem sido, nos últimos anos, um método bastante popular para a produção de CNF. Contrariamente à hidrólise enzimática, este tipo de tratamento tem efeito direto na superfície das fibras de celulose. Saito *et al.* (2007) utilizam como oxidante principal hipoclorito de sódio (NaClO) na presença de TEMPO e brometo de sódio (NaBr), promovendo a introdução de grupos carboxilo e aldeído na estrutura celulósica. A introdução de grupos carboxilo, que possuem carga negativa, irá facilitar uma posterior delaminação das nanofibrilas devido à repulsão eletrostática que existe entre eles (Nechyporchuk *et al.*, 2016a). A reação ocorrida encontra-se esquematizada na Figura 4.





**Figura 4** - Esquema da reação de oxidação mediada por TEMPO. Adaptado de Isogai *et al.*(2011).

Resumidamente, o NaClO inicia a reação com a oxidação do NaBr a hipobromito de sódio (NaBrO). De seguida, e já com influência direta do TEMPO, os grupos hidroxilos na posição C6 da glucose são oxidados a grupos aldeído, e posteriormente a carboxílicos. De modo a potenciar esta reação, é utilizado NaOH para manter o pH constante (pH=10).

Quanto ocorre esta reação, segundo Isogai *et al.* (2011), há uma diminuição acentuada do grau de polimerização, que deverá estar associada à clivagem das unidades de anidrogucose, devido à formação de radicais hidroxilo, formados por reações secundárias.

Com este pré-tratamento confirmou-se ser possível reduzir o número de passagens no homogeneizador, e conseqüentemente a energia gasta nesse processo (Besbes *et al.*, 2011a).

Na Tabela 4 encontram-se sumariados os processos de produção de CNF mais relevantes, com destaque para os que serão utilizados no presente trabalho.

**Tabela 4** - Métodos de produção de nanocelulose.

<b>Tratamento mecânico</b>	<u>Homogeneizador</u>	Turbak <i>et al.</i> (1983)
	Microfluidizador	Siqueira <i>et al.</i> (2010)
	<i>Grinding</i>	Iwamoto <i>et al.</i> (2007)
	<i>Cryocrushing</i>	Dufresne <i>et al.</i> (1997)
<b>Pré-tratamento</b>	<u>Hidrólise enzimática</u>	Pääkko <i>et al.</i> (2007)
	Hidrólise ácida	Rånby (1949)
	<u>Oxidação mediada por TEMPO</u>	Saito e Isogai (2004)
	Carboximetilação	Wågberg <i>et al.</i> (2008)

## 2.5 Aplicação em *papermaking*

Como já foi referido, as propriedades das CNF tornam-nas um material com bastante interesse em diversas áreas. No que diz respeito à sua aplicação na área do *papermaking*, destaca-se a utilização na matriz fibrosa e no tratamento de superfície de papel. O aspeto mais relevante que justifica a utilização na matriz, é a habilidade de conferir ao papel melhorias consideráveis na resistência mecânica. No entanto, a elevada hidrofiliabilidade das CNF resulta numa fraca drenabilidade durante o processo de produção do papel (Tarrés *et al.*, 2016a).

O interesse em revestimentos com CNF por parte da comunidade científica é relativamente recente. Syverud e Stenius (2009) foram dos primeiros autores a revelar melhorias no que diz respeito a propriedades de barreira, mais concretamente de resistência ao ar, vapor de água e oxigénio. Isto deve-se ao tamanho reduzido que as fibrilas apresentam que, quando distribuídas pela superfície do papel, preenchem os poros de maiores dimensões, resultando numa redução da porosidade das folhas. Estas propriedades, associadas à formação de uma rede altamente densa com fortes ligações inter-fibrilares, apontam para que as CNF possam ser uma alternativa viável a alguns plásticos utilizados na indústria, tendo a grande vantagem de ser um material *environmental friendly*. Os mesmos autores confirmam também o aumento da resistência mecânica comparativamente a papel sem qualquer tipo de tratamento de superfície.

Lavoine *et al.* (2014) demonstram no seu estudo um aumento significativo da resistência ao ar, especialmente quando é utilizada a técnica de revestimento com barra. Devido às propriedades das CNF, seria também de esperar uma melhoria nas resistências mecânicas da folha quando revestidas

com este material. No entanto, uma possível explicação para tal não ocorrer passa pela quantidade de água que penetra na estrutura do papel, o que associado à respetiva secagem pode levar a haver uma redução das resistências do papel.

Afra *et al.* (2016) compararam dois tipos de revestimento, onde foram adicionadas quantidades idênticas de CNF. Começaram por fazer revestimentos com uma camada com 3% de consistência (w/w) de CNF, e compararam com revestimentos efetuados com a mesma amostra, mas com duas camadas com 1,5% (w/w). Em ambos os casos se revelaram melhorias em diversas propriedades, como a suavidade, resistência ao ar, resistência superficial, rigidez, e resistência à tração. Além disso registou-se também uma diminuição do índice de Cobb, o que significa que há uma menor quantidade de água a penetrar para o interior do papel. Isto acontece, uma vez que as CNF são hidrofílicas, e estando à superfície do papel, minimizam a quantidade de água que atravessa para a sua estrutura. Concluíram também que, realizando um revestimento com duas camadas, se consegue atingir uma cobertura mais homogênea do papel, havendo dessa forma uma distribuição mais uniforme à sua superfície.

A retenção das nanoceluloses à superfície é fundamental para se confirmar melhorias nas propriedades do papel. Isto porque tendo em conta o seu reduzido tamanho, quando é feito um revestimento com CNF, há sempre uma porção que não fica à superfície e penetra para o interior do papel.

De forma a contrariar este fenómeno pode-se recorrer a um pré-tratamento de superfície. Luu *et al.* (2011) aplicaram uma primeira camada de um dimero de alquil ceteno (AKD), enquanto que Ridgway e Gane (2012) empregaram uma camada contendo carbonato de cálcio modificado. Verificou-se que as CNF ficaram retidas nesta estrutura formada, promovendo um revestimento uniforme com as CNF colocadas à superfície da folha. Além da uniformidade verificaram-se também melhorias nas propriedades mecânicas do papel.

Mais recentemente, Tarrés *et al.* (2016a) combinaram a utilização de CNF na matriz e no revestimento. Com esta técnica houve uma melhor distribuição pelos poros existentes, o que resulta numa diminuição significativa da porosidade do papel, que por sua vez reduziu a quantidade de CNF que penetra para dentro do papel durante o revestimento. Esta diminuição revelou-se diretamente dependente da quantidade de CNF colocada previamente na matriz.

Outra dificuldade associada ao revestimento com CNF, como já foi referido, é a grande quantidade de água que penetra na estrutura do papel durante este processo (Lavoine *et al.*, 2014), o que terá

influência direta nas suas propriedades mecânicas. Como tal, é necessária a remoção de água das suspensões, aumentando a sua consistência. No entanto, este acréscimo dificulta a obtenção de revestimentos mais homogêneos a elevadas concentrações. Como tal será necessário estudar as propriedades reológicas dos diferentes tipos de CNF, e tentar encontrar um equilíbrio que permita otimizar o revestimento, dado que ambos os aspetos se encontram diretamente relacionados.

## 2.6 Caracterização de nanoceluloses

Uma vez que há diversos métodos de produção de CNF, e tendo em conta que dentro de cada técnica as condições de produção influenciam diretamente as propriedades das CNF produzidas, torna-se fundamental a sua caracterização. Esta, por sua vez, não está completamente definida na literatura. Kangas *et al.* (2014) afirmam que as propriedades mais relevantes são a quantidade de nanomaterial produzido, o tamanho médio de partícula e distribuição de tamanhos, área de superfície específica, propriedades mecânicas e reologia das suspensões. Esta avaliação permitirá obter informação relevante sobre as propriedades inerentes às CNF produzidas, possibilitando distingui-las e avaliar o impacto dos diferentes métodos de produção utilizados. De seguida serão apresentadas as propriedades mais relevantes, sendo que o princípio de determinação de cada uma se encontra mais detalhado no Capítulo 3.

### 2.6.1 Rendimento

A quantidade de nanomaterial presente numa dispersão é essencial para a sua caracterização, uma vez que por norma, grande parte das fibras/fibrilas presentes não se encontram à escala nanométrica. Além disso permite de certa forma comparar a quantidade de nanofibras produzidas pelos diferentes métodos aplicados. O método mais comum é descrito por Ahola *et al.* (2008), e consiste numa ultracentrifugação para que ocorra a separação entre as nanofibrilas e partículas de dimensões superiores presentes na amostra de CNF. Durante o processo, as partículas mais pesadas são depositadas, formando-se uma fase sólida, enquanto que as nanofibrilas ficam concentradas no sobrenadante. Quanto às condições de centrifugação, estas irão depender do tipo e grau de fibrilação das amostras (Kangas *et al.*, 2014). Será expectável que o rendimento associado a uma suspensão obtida unicamente por tratamento mecânico – como homogeneização – seja substancialmente inferior a uma amostra que sofreu pré-tratamento químico, ou mesmo enzimático, o que significa que a quantidade de material à escala nanométrica é inferior.

## 2.6.2 Tamanho das partículas

Para a análise do tamanho das partículas podem ser utilizados diversos métodos, desde microscopia eletrônica até técnicas de dispersão de luz, embora não haja ainda um método normalizado para tal (Fraschini *et al.*, 2014). Embora as técnicas de microscopia – como microscopia eletrônica de varrimento (SEM) – se revelem mais adequadas para visualizar e avaliar as nanofibrilas de celulose, têm as desvantagens de serem altamente morosas e dependentes do operador, o que pode levar a que, para a mesma amostra, haja discrepâncias consideráveis (Chinga-Carrasco *et al.*, 2014; Fraschini *et al.*, 2014). Estes aspetos podem ser contornados com a utilização de técnicas baseadas no espalhamento de luz, mais propriamente a *Dynamic Light Scattering* (DLS). No entanto esta técnica é mais adequada para partículas que se aproximem de uma forma esférica, pelo que não é o ideal para a análise das nanofibras, uma vez que estas apresentam uma forma cilíndrica (Gamelas *et al.*, 2015a). Posto isto, ambas as técnicas são normalmente consideradas como complementares.

## 2.6.3 Grau de polimerização

O grau de polimerização (DP) é uma informação relevante, uma vez que dá uma estimativa do comprimento de cadeia de celulose. Geralmente, será de esperar que o DP diminua durante o processo de fibrilação (Kangas *et al.*, 2014). Para este teste, a técnica utilizada encontra-se já bem estabelecida, sendo semelhante à utilizada para a pasta normal, seguindo a norma ISO 5351:2010. Nesta análise, é medido o tempo de escoamento de determinado volume, dissolvido em cuproetilenodiamina (CED), através de um capilar de um viscosímetro. É necessário ter em conta que a viscosidade de suspensões de celulose aumenta com a concentração. Como tal, deve ser determinada em condições tais que a interação entre as suas moléculas seja desprezável, atingindo-se o que se designa por viscosidade intrínseca.

## 2.6.4 Química de superfície

Para estimar o nível de carga presente à superfície é comum a determinação do potencial zeta das amostras. Trata-se de um indicador acerca da estabilidade de uma suspensão/emulsão, sendo que esta é superior quanto maior o valor, em módulo, do potencial zeta. Taipale *et al.* (2010) verificaram que as CNF produzidas com um pré-tratamento de carboximetilação podem conter cerca do dobro da carga, comparativamente a tratadas mecanicamente.

No que diz respeito às CNF oxidadas por TEMPO é de grande importância a medição dos grupos carboxílicos, como forma de determinar os grupos funcionais presentes à superfície das nanofibras. Para tal, Saito e Isogai (2004) calculam o conteúdo de grupos carboxílicos através de uma titulação condutimétrica com NaOH.

### 2.6.5 Reologia

Como foi referido, o estudo reológico de suspensões de celulose nanofibrilada (CNF) é fundamental para compreender como controlar e melhorar o revestimento de papel, muito devido ao comportamento complexo apresentado pelos diferentes tipos de CNF. Há diversos estudos que indicam a sua natureza pseudoplástica, o que significa que a viscosidade das suspensões diminui com o aumento da tensão de corte à qual estão sujeitas (Nazari e Bousfield, 2016; Nechyporchuk *et al.*, 2016b). Este comportamento aponta para que seja um material com bastante interesse para aplicações como revestimento. Isto porque, tratando-se de fluidos pseudoplásticos, a agitação das suspensões que é realizada previamente ao revestimento, promove o abaixamento da viscosidade, facilitando a distribuição sobre o papel. No momento em que esse processo ocorre, deixam então de estar sujeitas fenómenos de agitação, o que resulta num aumento da viscosidade, facilitando a retenção das CNF na folha (Lavoine *et al.*, 2014).

Por outro lado, a forte influência que a quantidade de sólidos tem na viscosidade de uma suspensão pode resultar em grandes dificuldades para este tipo de aplicação, o que se revela um obstáculo difícil de ser ultrapassado.

Estes valores elevados de viscosidade, estão relacionados com o facto de, quando em meio aquoso, as CNF darem origem a uma rede interligada, conferindo à suspensão um comportamento de gel. A força desta rede irá depender tanto do processo através do qual foram obtidas como do grau de fibrilação que apresentam. Por norma, as suspensões de CNF que sofrem pré-tratamento químico, como a oxidação mediada por TEMPO, possuem uma rede mais forte, o que resultará numa mistura com viscosidade superior. Este fenómeno pode ser explicado pela maior área de superfície específica por elas apresentada, o que significa que haverá uma maior capacidade para formar ligações, resultando num fluido mais coeso (Nechyporchuk *et al.*, 2016b).

Posto isto, será de esperar que as CNF que sofreram, antes do tratamento mecânico, uma oxidação mediada por TEMPO, apresentem viscosidades substancialmente superiores às restantes. Este fator, que se manifesta mesmo a consistências baixas, revela-se um entrave para um revestimento bem conseguido. Para potenciar as propriedades papeleiras, tanto no que diz respeito a

propriedades de resistência mecânica como de barreira, seria ideal que o revestimento fosse efetuado com suspensões mais concentradas. De outra forma ficaria uma quantidade quase vestigial no papel, o que praticamente não influencia as propriedades mencionadas. Por outro lado, sabendo que a viscosidade aumenta com o teor de sólidos presente na suspensão, surge então um problema. O aspeto crítico nesta fase será tentar encontrar um equilíbrio entre estes dois fatores.

Quanto a outros tipos de CNF, que no âmbito deste trabalho foram as CNF produzidas mecanicamente e através de um pré-tratamento enzimático, embora a viscosidade seja consideravelmente inferior, torna-se também árdua a tarefa de efetuar revestimentos com altas concentrações de suspensões.

Para contornar este problema, as CNF podem ser utilizadas em formulações com outros constituintes. Mousavi *et al.* (2017) concluíram que a adição de carboximetilcelulose (CMC) contribui para uma suspensão mais homogénea e com melhor dispersão, funcionando como um modificador reológico. Num estudo posterior, os mesmos autores afirmam que foi possível efetuar um revestimento uniforme com um teor de sólidos de 4% (w/w), isto para CNF produzidas apenas por tratamento mecânico (Mousavi *et al.*, 2018). No entanto, a adição de CMC poderá ter uma contribuição negativa nas propriedades do papel, uma vez que leva a um enfraquecimento da rede da suspensão, o que pode implicar uma diminuição nas resistências mecânicas (Nazari e Bousfield, 2016), pelo que a quantidade a adicionar deve ser estudada e controlada.

Na Tabela 5 encontram-se resumidas alguns dos métodos para a caracterização de nanocelulose mais importantes.

**Tabela 5** - Técnicas de caracterização de nanoceluloses.

<b>Propriedade</b>	<b>Método de Caracterização</b>	<b>Referência</b>
Quantidade de nanomaterial	Centrifugação	Ahola <i>et al.</i> (2008)
Tamanho médio de partícula e distribuição e tamanhos	DLS	Gamelas <i>et al.</i> (2015a)
	<i>Scanning Electron Microscopy</i> (SEM), <i>Transmission Electron Microscopy</i> (TEM), <i>Atomic Force Microscopy</i> (AFM)	Vartiainen <i>et al.</i> (2011)
		Wang <i>et al.</i> (2012)

	Titulação condutimétrica	Saito e Isogai (2004)
Química de superfície	Potencial zeta	Taipale <i>et al.</i> (2010)
	Cromatografia gasosa inversa	Gamelas <i>et al.</i> (2015b)
Grau de polimerização	Viscosidade intrínseca	Saito e Isogai (2004)
Morfologia	SEM/TEM/AFM	Ahola <i>et al.</i> (2008)
		Pääkko <i>et al.</i> (2007)
Área de superfície específica	Adsorção de N <sub>2</sub> . Isotérmicas de Brunauer-Emmett-Teller (BET)	Pääkko <i>et al.</i> (2007)
Reologia	Viscosímetro	Iotti <i>et al.</i> (2011)
	Reómetro	Pääkko <i>et al.</i> (2007)

## 2.7 Caracterização de papel de impressão e escrita

Para analisar a influência das diferentes formulações utilizadas no revestimento do papel devem ser feitos diversos testes, tendo em conta as propriedades de barreira e de resistência, entre outras. Como já foi referido, tendo em conta as dimensões das CNF, associado à capacidade de, quando secas, formar uma rede composta por fortes ligações interfibrilares, é de esperar uma melhoria nas propriedades mencionadas (Syverud e Stenius, 2009).

A gramagem (massa por unidade de área) é a base para a caracterização de um papel uma vez que irá afetar as suas propriedades, nomeadamente as de resistência mecânica. Estas são fundamentais para perceber se este é suficientemente forte para resistir a esforços aplicados, tanto pelo utilizador como, no caso dos papéis de impressão e escrita, na própria máquina de impressão (Silva, 2015).

Há diversas resistências que podem ser medidas com o intuito de analisar o efeito de diferentes ações. A resistência à tração pode ser definida como a força necessária para que ocorra a rutura de uma folha de papel de determinada largura quando sujeita a uma tração exercida nas suas



extremidades, a velocidade constante (ISO 1924-2). A medição deverá ser feita tanto na direção longitudinal (MD) como na direção transversal (CD), uma vez que a orientação anisotrópica das fibras terá influência significativa na resistência à tração da folha, apesar de dentro da máquina de impressão a folha estar sobretudo sujeita a forças na direção MD. Trata-se de uma propriedade importante para o tipo de papel em estudo uma vez que está bastante sujeito a este tipo de forças aquando da sua impressão, que podem provocar quebras ou deformações na folha.

Além disso é comum analisar a razão entre a resistência à tração e a gramagem, denominada por índice de tração, e também a média geométrica do índice de tração (GMTI), que permite analisar o índice de tração tendo em conta a anisotropia da folha (Lourenço *et al.*, 2016).

Podem também ser medidas as resistências ao rasgamento (ISO 1974), rebentamento (ISO 2758), e resistência superficial (TAPPI T459).

No que toca às propriedades de barreira, destaca-se a resistência ao ar, embora também por vezes seja considerada a permeabilidade ao oxigénio e ao vapor de água. A primeira é quantificada tendo em conta o tempo necessário para um certo volume de ar atravessar, sob pressão constante, uma determinada área do papel (ISO 5636-5).

Na Tabela 6 encontram-se resumidas algumas das propriedades de maior importância em papel revestido.

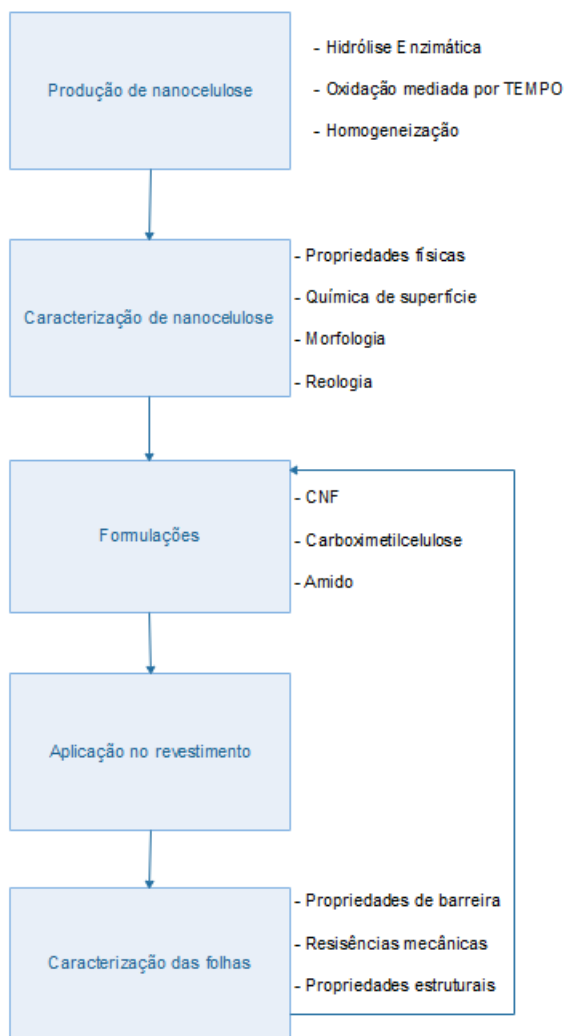
**Tabela 6** - Propriedades a medir em papel revestido

	-Resistência à tração	ISO 1924-2
Resistências mecânicas	-Resistência ao rasgamento	ISO 1974
	-Resistência ao rebentamento	ISO 2758
	-Resistência superficial	TAPPI T459
Propriedades de barreira	-Resistência ao ar	ISO 5636-5
	-Permeabilidade ao oxigénio	ASTM D3985
	-Permeabilidade a vapor de água	ASTM F1249



### 3 Materiais e Métodos

No presente capítulo apresentam-se, resumidamente, os materiais utilizados no decorrer do trabalho experimental, seguindo-se os diferentes métodos e procedimentos efetuados, desde a produção de nanocelulose, até à caracterização das folhas revestidas. Na Figura 5 encontra-se resumido o plano de trabalhos realizado no que toca à parte experimental. De uma forma geral, foram produzidos e caracterizados diferentes tipos de nanocelulose, sendo aplicadas no tratamento de superfície de papel base, cujas propriedades foram analisadas. A partir dessa análise foram testadas novas formulações de modo a otimizar o revestimento.



**Figura 5** - Plano de trabalhos para a parte experimental.

### 3.1 Materiais

Os diferentes tipos de CNF produzidas foram aplicadas no revestimento de papel base de dimensão A4 (2010ref), fornecido pelo Instituto de Investigação da Floresta e do Papel (RAIZ).

Para a produção de nanocelulose foi utilizada pasta *kraft* branqueada de *E. globulus* refinada, com um grau de Schopper-Riegler (°SR) de 33, também fornecida pelo RAIZ. Os restantes materiais, utilizados tanto na produção das CNF como na sua caracterização, foram cedidos pelo Centro de Investigação em Engenharia dos Processos Químicos e dos Produtos da Floresta (CIEPQPF). Nestes estão incluídos o brometo de sódio, hipoclorito de sódio, TEMPO, hidróxido de sódio, cloreto de sódio, ácido clorídrico, as enzimas Celodase 067 e  $\alpha$ -amilase, amido nativo, sulfato de zinco, e cuproetilenodiamina.

Os revestimentos foram efetuados no Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra, ao passo que a análise do papel revestido foi realizada parcialmente neste estabelecimento e no RAIZ.

### 3.2 Produção de CNF

#### 3.2.1 Pré-tratamento da pasta

Para a preparação das CNF através de oxidação mediada por TEMPO (CNF-TEMPO), foram utilizados 30 g de pasta (base seca) com 10% de consistência. A oxidação foi realizada com a adição de hipoclorito de sódio (NaClO), na presença, em pequena quantidade, de brometo de sódio (NaBr) e TEMPO. Adicionou-se também cerca de 1L de água destilada. As quantidades utilizadas dos diversos reagentes encontram-se discriminadas na Tabela 7.

Um aspeto fundamental desta reação é a constante necessidade de regular o pH, para que este se mantenha no valor de pH=10. Para este efeito, foram adicionadas, de forma controlada, pequenas quantidades de uma solução básica, neste caso de hidróxido de sódio (NaOH). Uma vez que a reação provoca a acidificação do meio, esta dá-se por terminada quando o pH permanecer constante, sem que seja necessário adicionar mais NaOH.

No final da reação são necessárias uma filtração e lavagem da suspensão obtida com água destilada, até o filtrado ter uma condutividade semelhante à da água. Isto indica que já não estão a ser arrastados iões com a água de lavagem, o que significa que o produto já se encontra limpo.

**Tabela 7** - Material utilizado na oxidação mediada por TEMPO.

<b>Material/Composto</b>	<b>Quantidade</b>
Pasta <i>kraft</i> de eucalipto branqueada ( $^{\circ}\text{SR}=33$ )	30 g (base seca) (10% consistência)
NaBr	0,1 g/g <sub>pasta</sub> = 3 g
TEMPO	0,016 g/g <sub>pasta</sub> = 0,48 g
NaClO	5 mmol/g <sub>pasta</sub> = 110 mL
NaOH (0,1M)	Quantidade necessária

Na produção de CNF por via enzimática (CNF-ENZ), foram também utilizados 30 g de pasta (base seca), preparando-se uma suspensão com alta consistência. Para que se atinja o rendimento máximo durante a reação enzimática, é necessário assegurar as condições ideais de temperatura (50°C) e pH (5), às quais a atividade enzimática é mais elevada. Para tal, a suspensão de alta consistência preparada foi envolvida num banho de água a 50 °C, adicionando-se 15 mL de uma solução tampão para o controlo de pH. Quando atingidas as condições ótimas acrescentam-se 0,009 g de enzima Celodase 067, dando início à hidrólise enzimática.

Para terminar a reação, duas horas após a adição da enzima, procedeu-se ao aumento da temperatura do meio envolvente para 80 °C, temperatura à qual ocorre a desnaturação da enzima, perdendo a atividade biológica que lhe é característica. Por último, à semelhança do que foi feito para as CNF-TEMPO, procedeu-se à filtração e lavagem da suspensão.

### 3.2.2 Tratamento mecânico - Homogeneização

Após o tratamento químico, ambas as suspensões, assim como a pasta refinada sem pré-tratamento, foram sujeitas a um tratamento mecânico. Nesta fase todas as suspensões foram diluídas para, aproximadamente, 2,5 L, antes da passagem no homogeneizador a alta pressão. Esta diluição tem como objetivo reduzir a consistência das suspensões para cerca de 1%, uma vez que se torna complicado operar a concentrações superiores. Esta dificuldade deve-se ao aumento da viscosidade resultante da passagem no homogeneizador, causado pela desintegração de nanofibrilas da parede celulósica (Henriksson *et al.*, 2007). De notar que, durante a operação, não pode haver entrada de ar para o equipamento, uma vez que interrompe a operação.

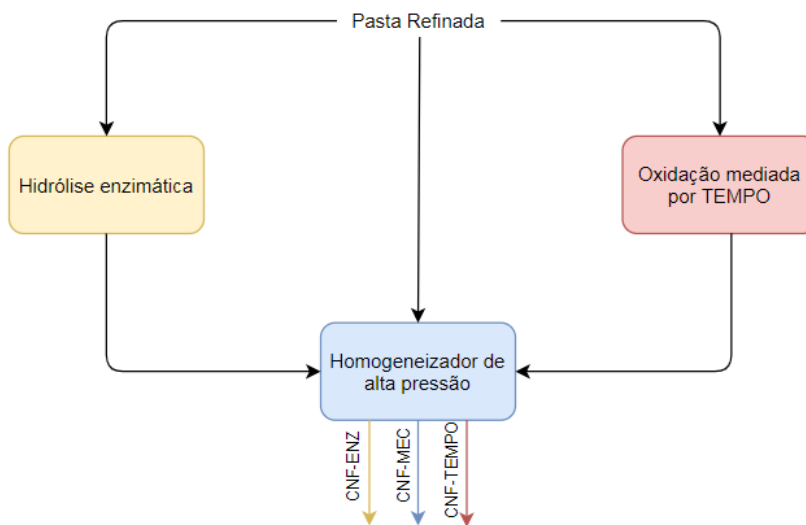
Em todos os casos foram efetuadas duas passagens, sendo a primeira realizada a uma pressão de 500 bar. A pressão idealizada para a segunda seria de 1000 bar, no entanto tal não foi possível

atingir, especialmente na passagem das CNF-TEMPO, onde apenas se conseguiu operar a 550 bar. Isto deve-se, como foi referido, à sua elevada viscosidade, o que dificulta a operação nas condições ideais. Consequentemente, o homogeneizador utilizado não teve a capacidade de operar a pressões elevadas. A pressão aplicada nas diversas passagens apresenta-se na Tabela 8.

**Tabela 8** - Passagem das suspensões no homogeneizador.

Tipo de amostra	Pressão/ bar	
	1ª passagem	2ª passagem
CNF-MEC	500	900
CNF-ENZ	500	1000
CNF-TEMPO	500	550

Na Figura 6 encontra-se esquematizado o plano para a produção dos diferentes tipos de CNF.



**Figura 6** - Produção de CNF.

### 3.3 Caracterização das CNF

Uma vez produzidas as suspensões de CNF com as quais serão realizados os revestimentos, é importante a sua caracterização de forma a comparar as propriedades dos diferentes tipos de CNF, e perceber a influência que terão no tratamento de superfície.

### 3.3.1 Consistência

Para determinar a consistência das suspensões, foi pesada uma pequena quantidade e colocada na estufa a 105°C para retirar a água existente. Quando evaporada toda a água da amostra, e uma vez que a pesagem não deve ser feita enquanto ainda se encontra a temperatura elevada, foi colocada num exsiccador para não haver absorção de água durante o arrefecimento. No final pesou-se a massa seca, calculando-se a consistência pela equação 1:

$$\frac{\text{massa absolutamente seca}}{\text{massa suspensao}} \quad (1)$$

### 3.3.2 Rendimento

O rendimento diz respeito à quantidade de fibras que se encontra de facto à escala nanométrica, ou seja, com pelo menos uma dimensão inferior a 100 nm. Para a sua determinação recorreu-se a uma centrifugação no equipamento Hettich Universal 32, em que foram colocadas em tubos Falcon amostras com uma consistência de 0,2%, sendo sujeitas a uma velocidade de rotação de 9000 rpm durante 30 minutos. Posteriormente procedeu-se à sua secagem na estufa, a 105 °C, e à pesagem do precipitado seco, calculando-se o rendimento pela equação 2:

$$\left(1 - \frac{\text{massa precipitado seco}}{\text{massa sólidos da suspensão}}\right) \times 100 \quad (2)$$

em que a massa de sólidos é calculada tendo em conta a massa da suspensão utilizada e a sua consistência (0,2%).

### 3.3.3 Tamanho das partículas

Para a determinação da distribuição de “tamanhos” das nanoceluloses aplicou-se a técnica de *Dynamic Light Scattering* (DLS), utilizando para tal o sobrenadante resultante da centrifugação, à semelhança do que foi realizado por Gamelas *et al.* (2015a). O teste realizou-se no equipamento Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments), que tem a capacidade de medir tamanhos entre 0,6 nm e 6,0 µm. Este equipamento mede a difusão de partículas que se movimentam aleatoriamente dentro fluido (D), resultado de colisão com outras moléculas (movimento Browniano), e converte automaticamente esta informação para uma distribuição de tamanhos, utilizando a relação de Stokes-Einstein (equação 3):

$$D = \frac{k_B T}{6\pi \eta r} \quad (3)$$

em que  $k_B$ ,  $T$ ,  $\eta$  e  $r$  são a constante de Boltzmann, a temperatura, a viscosidade dinâmica e o raio esférico equivalente, respetivamente.

Além disso, este equipamento foi utilizado para a determinação do potencial zeta das diferentes amostras, de modo a obter informação acerca da carga à superfície das nanoceluloses.

### 3.3.4 Grau de polimerização

O grau de polimerização foi calculado através da determinação da viscosidade intrínseca das diferentes suspensões, utilizando-se para tal um viscosímetro de Ostwald. Começou-se por dissolver 0,25g (massa seca) numa solução de cuproetilenodiamina (CED), e determinou-se o tempo que 1 mL demora a percorrer uma distância definida, num viscosímetro de dimensões perfeitamente definidas (volume de 1 cm<sup>3</sup> e raio de 0,04 cm) (Figura 7).



**Figura 7** - Viscosímetro de Ostwald.

A partir deste tempo, e da quantidade de nanocelulose utilizada, é possível calcular a viscosidade intrínseca ( $\mu$ ), sendo o grau de polimerização (GP) calculado tendo em conta o valor de  $\mu$



previamente obtido, através da equação 4:

$$\mu = k \times GP^\alpha \quad (4)$$

em que  $k$  é uma relação empírica do sistema e  $\alpha$  uma constante conhecida, aplicando-se valores de  $k=2,28$  e  $\alpha=0,76$  (Henriksson *et al.*, 2008).

### 3.3.5 Química de Superfície

Além da análise do potencial zeta, realizado, como já foi referido, no equipamento Zetasizer Nano ZS, calculou-se a concentração de grupos carboxílicos à superfície das CNF-TEMPO. Para tal, procedeu-se a uma titulação condutimétrica com NaOH. Previamente, foi feita uma diluição de 0,1g (base seca) para 100 mL de água, e adicionado ácido clorídrico (HCl) até a mistura atingir pH=3. De seguida foi registada a evolução da condutividade com o volume de NaOH adicionado, em intervalos de 0,5 mL, traçando-se no final a curva que relaciona os dois parâmetros.

Numa primeira fase a condutividade diminui devido à reação entre os iões  $H^+$  presentes na mistura e os iões  $OH^-$  adicionados, até ser atingido o ponto de equivalência. De seguida, existe um patamar no qual a condutividade permanece constante, uma vez que a variação dos grupos  $H^+$  e  $OH^-$  é praticamente nula. Posteriormente, há um aumento da condutividade, resultado do acréscimo de iões  $OH^-$  livres na mistura.

No final da titulação, a concentração de grupos carboxílicos, descrita em [mmol/g], é calculada pela equação 5:

$$[COOH] = \frac{V_2 - V_1}{m} \times C_{NaOH} \quad (5)$$

em que [COOH] é a concentração de grupos carboxílicos [mmol/g],  $(V_2 - V_1)$  a diferença de volumes no qual a condutividade permanece constante [mL],  $m$  a massa seca de CNF [g], e  $C_{NaOH}$  a concentração da solução de NaOH [mmol/mL].

### 3.3.6 Reologia

Para a análise reológica das suspensões de CNF utilizou-se um viscosímetro Brookfield LVT DVII equipado com um *spindle* LV4 (Figura 8). Este é um veio que é mergulhado na amostra, a uma velocidade de rotação definida pelo operador, que permite a leitura da viscosidade a essa velocidade.



**Figura 8** - Viscosímetro de Brookfield.

O equipamento permite a leitura da viscosidade em resposta a diferentes tensões de corte, que são controladas pela velocidade de rotação do *spindle*, que pode variar entre 2 e 200 rpm. Procedeu-se a dois tipos de análise distintas. Em primeiro lugar, observou-se a evolução da viscosidade das suspensões com o tempo, quando sujeitas a uma tensão de corte constante. Além disso, analisou-se a sua variação em função da tensão de corte, controlada pela velocidade do *spindle*.

As amostras utilizadas foram colocadas à temperatura ambiente por, no mínimo, 12 horas, de modo a que todas fossem analisadas às mesmas condições. Além disso, antes de qualquer teste foi efetuada uma agitação vigorosa para promover a homogeneização das suspensões.

### 3.3.7 Microscopia Eletrónica de Varrimento com Emissão de Campo

A técnica de Microscopia eletrónica de varrimento com emissão de campo (FE-SEM) foi utilizada para obter imagens microscópicas de películas de CNF. Esta técnica consiste na emissão de um feixe de eletrões que ao entrar em contacto com a superfície da amostra emite eletrões secundários, que são de seguida coletados, permitindo obter uma imagem com elevadas ampliação e profundidade de campo. Para a obtenção das imagens foram utilizadas ampliações de 5000x, 10000x e 20000x.

Para a formação das películas para análise, colocaram-se pequenas quantidades das diferentes amostras, a uma consistência de 0,2% em placas de vidro. Foram dispostas numa superfície plana à temperatura ambiente durante 7 dias, de modo a obter uma película completamente desidratada.

De seguida, foram colocadas pequenas áreas das diferentes amostras num suporte próprio, levando um revestimento com ouro durante 30 segundos para aumentar a condutividade elétrica, resultando

em imagens mais nítidas. Para realizar o teste, o suporte foi colocado dentro de uma câmara sob vácuo, para que não haja dispersão dos elétrons do feixe.

Posteriormente utilizou-se a técnica de Microscopia eletrônica de varrimento (SEM) para analisar amostras de papel revestido. Os princípios de funcionamento do equipamento são semelhantes, sendo que a qualidade e resolução da imagem são inferiores devido à menor quantidade de elétrons emitidos comparativamente ao FE-SEM.

### 3.4 Amido e CMC

Foram preparadas suspensões de amido e soluções de carboximetilcelulose (CMC), com o intuito de serem posteriormente utilizadas nas formulações aplicadas no tratamento de superfície. A primeira foi preparada seguindo um procedimento adaptado de um outro utilizado à escala piloto pelo RAIZ. Pesaram-se 10 g de amido nativo, aos quais foram adicionados 37 mL de água desmineralizada previamente aquecida a 60°C. A mistura foi aquecida sob agitação constante até 65°C, adicionando-se nessa altura mais 20 mL de água previamente aquecida, de modo a evitar que a suspensão formasse gel. Prolongou-se o aquecimento até 70°C, e foram adicionadas 33 µL de enzima  $\alpha$ -amilase com uma diluição de 1:10. O aquecimento continuou durante 5 min, até uma temperatura de 80°C. Para terminar a reação de conversão enzimática, adicionaram-se 1,7 mL de uma solução de sulfato de zinco (1 M), aquecendo-se a mistura até 90 °C, temperatura à qual deve permanecer durante 15 minutos, ocorrendo o cozimento do amido. Por último, a mistura foi arrefecida até 50 °C, sempre sob agitação vigorosa, ajustando-se no fim a consistência com adição de água a 60 °C. A temperatura não deve baixar dos 50 °C, o que resultaria numa suspensão com características distantes do que é pretendido, essencialmente no que toca à sua viscosidade. De notar que no presente trabalho foi sempre utilizado amido com 12% de consistência.

Para preparar a solução de CMC, utilizou-se um pó com um grau de substituição de 0,7 e peso molecular de 250.000 g/mol, sendo misturada com água para uma consistência de 1,5%, à semelhança do que é descrito por Mousavi *et al.* (2018). Um copo contendo 98,5 g de água destilada foi submetido a agitação magnética vigorosa, sendo adicionadas lentamente pequenas quantidades do pó, de modo a não haver formação de flocos, produzindo-se uma solução homogênea.

### 3.5 Preparação de amostras a usar no revestimento

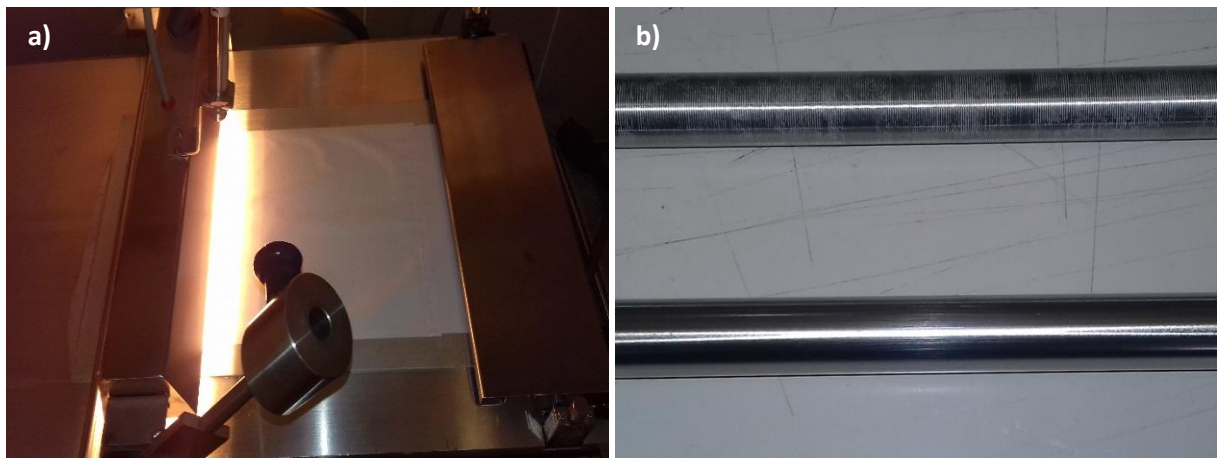
Após determinadas as diferentes propriedades das suspensões de CNF, procedeu-se à preparação

das formulações a utilizar no tratamento de superfície. Começou-se por aplicar as suspensões à consistência produzida, sem qualquer tipo de aditivo. Posteriormente, foram testadas a outras consistências, utilizando-se também alguns aditivos, nomeadamente o amido e a CMC, sendo adicionadas em diferentes proporções com o objetivo de perceber qual a melhor formulação. Cada um destes materiais tem diferentes funções.

A adição do amido tem como principal objetivo melhorar a dispersão e a homogeneidade do revestimento, assim como prevenir alguma penetração das CNF para o interior da folha. A CMC desempenha um papel fundamental, uma vez que se espera que a sua adição à formulação venha a conferir melhorias no que diz respeito à reologia das suspensões, o que poderá permitir revestimentos a consistências superiores. Além disso, de modo a que seja possível tirar ilações acerca das melhorias acrescentadas pela aplicação de nanoceluloses, efetuaram-se revestimentos exclusivamente com os outros materiais mencionados, o que permite a comparação com as restantes formulações.

Para efetuar os revestimentos teve-se em consideração o que é feito na indústria atualmente, com o objetivo de tentar manter as propriedades existentes com a incorporação de nanoceluloses, funcionando estas como aditivos e não como material principal de revestimento. Com base nesses dados, o amido foi produzido com consistência de 12%, valor habitual praticado industrialmente.

Os revestimentos foram realizados em papel base (2010ref), sendo este colocado numa placa metálica, que contribui para que a folha se mantenha esticada, e numa superfície lisa. Utilizou-se uma revestidora de barra, onde uma barra com determinada rugosidade passa por cima de uma folha de modo a distribuir uma camada de revestimento uniforme. À medida que a barra cobre a folha incide uma luz de infravermelho que promove a sua secagem, processo demonstrado na Figura 9a. A rugosidade da barra utilizada é definida pelo operador, sendo que ao longo do trabalho experimental foram utilizadas duas diferentes, denominadas por barra 0 (lisa) e barra 35 (rugosa), como se pode verificar na Figura 9b, em baixo e em cima respetivamente. Ademais, podem ser controladas a velocidade de passagem da barra e a intensidade de infravermelhos, que neste caso foram de 6 m/min e 100%, respetivamente.



**Figura 9** - a)Revestidora; b)Barras 0 (lisa) e 35 (rugosa).

Antes dos revestimentos é necessária uma agitação vigorosa das suspensões, de forma a promover a sua homogeneização, o que resulta numa aplicação mais uniforme à superfície do papel. Esta foi efetuada de duas formas diferentes. Para misturas menos viscosas recorreu-se a agitação magnética, que se revelou suficiente para homogeneizar a suspensão. Por outro lado, para misturas mais viscosas utilizou-se o equipamento Dispermat, representado na Figura 10, que tem uma capacidade de agitação superior, podendo atingir velocidades de rotação até 15000 rpm.



**Figura 10** - Dispermat.

Os revestimentos realizados foram divididos em 3 grupos, correspondendo às formulações apresentadas na Tabela 9, onde estão indicadas as proporções mássicas utilizadas, em base seca.

**Tabela 9** - Proporções mássicas (base seca) utilizadas nos revestimentos.

<b>Grupo</b>	<b>CNF/ g</b>	<b>CMC/ g</b>	<b>Amido/ g</b>
1	1	-	-
2	1	0,2	-
3	1	0,2	10

Assim sendo, para a homogeneização das suspensões correspondentes aos grupos 2 e 3, nomeadamente quando se procedeu à concentração das suspensões, utilizou-se o Dispermat, a uma velocidade de rotação de 4000 rpm.

### 3.6 Caracterização de papel revestido

Para estudar a influência das diferentes formulações no tratamento de superfície, foram utilizados diferentes equipamentos disponibilizados pelo RAIZ e pelo Departamento de Engenharia Química, que permitiram a sua caracterização, nomeadamente no que toca a propriedades de resistência mecânica e de barreira. Grande parte destes testes requerem que as folhas se encontrem sempre às mesmas condições. Como tal, foram previamente colocadas numa sala condicionada com temperatura e humidade controladas, na ordem dos  $23\pm 1$  °C e  $50\pm 2\%$ , respetivamente, durante um intervalo de tempo mínimo de 4 horas, de modo a minimizar a variabilidade entre testes.

#### 3.6.1 *Pick up* e rugosidade

Para analisar a quantidade de revestimento que permanece no papel e o seu efeito nas propriedades de superfície determinaram-se o *pick up* e a rugosidade das folhas. O primeiro é calculado pela diferença entre a gramagem ( $\text{g/m}^2$ ) antes e depois do revestimento. Ou seja, valores mais elevados significam que foi possível colocar uma maior quantidade de CNF à superfície do papel. No entanto, tendo em conta que o objetivo tem em vista a aplicação a nível industrial, é importante melhorar as propriedades sem que o *pick up* se desvie muito daquilo que é a prática comum. Como tal, o ideal seria obter-se uma melhoria das propriedades do papel, sem a necessidade de atingir valores de *pick up* demasiado elevados.

Por outro lado, a rugosidade foi medida recorrendo ao método de Bentdsen (ISO 5636-5) onde é

colocada uma superfície metálica circular em contacto com a superfície do papel correspondente ao lado revestido, medindo-se o caudal de ar que passa entre elas (Figura 11). Quanto menor o caudal, expresso em mL/min, menor a rugosidade da folha, o que indica uma maior lisura. Uma vez que o revestimento nunca é completamente uniforme, fizeram-se medições em toda a área da folha, de modo a uma análise mais completa. Como tal, foram efetuadas no mínimo 6 medições em cada folha.



**Figura 11** - Rugosidade de Bendtsen.

Além disso, a superfície do papel foi analisada microscopicamente recorrendo à técnica de SEM, procedimento esse já explicado previamente, utilizando-se neste caso o equipamento Hitachi TM4000 Plus disponível no RAIZ.

### 3.6.2 Propriedades de barreira

As propriedades de barreira, nomeadamente a resistência ao ar, são aquelas onde se espera uma melhoria mais acentuada, tendo em conta a redução da porosidade das folhas graças à distribuição das CNF na superfície do papel, o que torna o papel mais difícil de ser atravessado pelo ar.

Para a determinação desta propriedade, utilizou-se o método de Gurley, seguindo a norma ISO 5636-5, em que é medido o tempo necessário para um determinado volume de ar, normalmente 100 mL, atravessar uma área de papel pré-definida, sob pressão constante (Figura 12).

Embora o resultado venha sempre expresso, segundo a norma, em [s/100mL], este teste pode também ser realizado utilizando volumes de 50 ou 200 mL de ar. À semelhança do que foi feito na medição da rugosidade, tentou-se analisar a resistência em toda a área revestida, pelo que foram efetuadas, no mínimo, 4 medições em cada folha.



**Figura 12** - Resistência ao ar (Gurley).

Apesar de no plano inicial de trabalho ter sido proposta a análise à resistência ao oxigénio e a vapor de água, o facto de os valores associados a papel revestido não se encontrar dentro da gama definida pelos equipamentos impossibilitou essa tarefa.

### 3.6.3 Resistência à tração

No teste realizado à resistência à tração, utilizou-se um equipamento, no qual foram colocados provetes previamente cortados, com uma largura de 15 mm, definido pela norma ISO 1924-2. O equipamento contém duas garras, que aplicam uma força de tração nas extremidades do provete, a uma taxa de alongamento constante de 20 mm/min até à sua rutura. Em cada folha foram feitos dois ensaios na direção da máquina (MD), e dois na direção transversal (CD), de forma a obter valores mais fidedignos. De notar que quando foram registados dois valores bastante díspares procedeu-se a uma nova medição para tentar despistar possíveis erros na medição.

Embora o equipamento forneça informação acerca da percentagem de alongamento até à rutura e rigidez à tração, apenas será analisada a resistência à tração, expressa em kN/m. A partir deste



valor, é possível determinar o índice de tração, pela razão entre a resistência e a gramagem, e a média geométrica do índice de tração (GMTI) pela equação 6:

$$GMTI = \sqrt{TI(MD) \times TI(CD)} \quad (6)$$

Como foi referido previamente, o GMTI é uma medida importante, uma vez que representa os valores do índice de tração (TI) tanto em MD como em CD, sendo possível obter um valor que considere a anisotropia da folha.

### 3.6.4 Resistência superficial

Para avaliar a resistência superficial do papel utilizou-se o método das ceras Dennison. Este tem o objetivo de estimar a facilidade com que um revestimento pode ser desprendido da superfície da folha. O teste consiste na aplicação de ceras com poderes de adesão crescente, numeradas numa escala convencional entre 2 a 26, sendo que quanto maior o número, maior a adesão da cera ao papel.

A cera é aquecida recorrendo a um bico de Bunsen, e, quando começa a derreter, é colocada imediatamente na face revestida da folha a ser testada, como demonstrado na Figura 13. Nesta fase há que ter atenção para que a cera não arda, pelo que se deve certificar que se encontra limpa antes do processo. Uma vez em contacto com o papel, esperam-se 15 minutos para que arrefeça, ficando desta forma agarrada ao papel. Findos os 15 minutos, é retirada a cera, com um movimento firme e vertical, e verifica-se se esta agarrou alguma porção da folha. O resultado vem expresso no número da cera mais alta que não danificou a superfície do papel, como descrito pela norma TAPPI T459SU-65.



**Figura 13** - Ceras Dennison.



## 4 Resultados e Discussão

Uma vez produzidas as suspensões de CNF, procedeu-se à sua caracterização, tendo em conta as propriedades mencionadas anteriormente. Destas, destacam-se as propriedades reológicas, sendo-lhes dado uma maior ênfase, tendo em conta que se trata de um aspeto fundamental quando estão em causa revestimentos. Posteriormente foram analisadas as propriedades de resistência e de barreira de papel revestido.

### 4.1 Caracterização das CNF

No que concerne a caracterização das CNF, começou-se por avaliar a consistência, rendimento e grau de polimerização das três suspensões, assim como a concentração de grupos carboxílicos das CNF-TEMPO. Em ambos os testes foram efetuadas, no mínimo, duas medições, de modo a minimizar possíveis erros de medição, resultando nos valores apresentados na Tabela 10.

**Tabela 10** - Propriedades das CNF.

	<b>Passagens no homogeneizador/ bar</b>	<b>Consistência (w/w %)</b>	<b>Rendimento/ %</b>	<b>Grau de Polimerização</b>	<b>Concentração de grupos carboxílicos/ mmol/g</b>
<b>CNF-M</b>	500+900	1,08	1,40	2738	-
<b>CNF-E</b>	500+1000	1,05	7,60	2121	-
<b>CNF-T</b>	500+550	0,89	>95,00	396	0,40

No que diz respeito à consistência, destaca-se o valor bastante inferior das CNF-TEMPO, relativamente às restantes. Isto é resultado de problemas de operação no homogeneizador, devido à sua elevada viscosidade. Como tal, foi necessário adicionar uma quantidade de água superior para facilitar o processo, o que resultou num teor de sólidos inferior. Não obstante, apenas se conseguiu operar a 550 bar na segunda passagem.

O rendimento das amostras, determinado através de uma ultracentrifugação, foi de encontro ao esperado. As CNF-MEC contêm uma porção quase nula de partículas nanométricas, uma vez que o processo de homogeneização por si só origina celulose maioritariamente à escala micrométrica. Por sua vez, as CNF-ENZ apresentam um rendimento ligeiramente superior, resultado do pré-tratamento aplicado, que permite a formação de um maior número de nanofibrilas. As CNF-

TEMPO têm um rendimento substancialmente superior, o que está relacionado com a presença de grupos carboxílicos, entre os quais existem forças de repulsão que se revelam benéficas para a homogeneização (Delgado-Aguilar *et al.*, 2015). Neste caso, não foi possível verificar qualquer separação entre fases, pelo que não se chegou a um valor exato. Como tal, considerou-se um rendimento superior a 95%, o que é consistente com dados revelados por outros estudos (Fukuzumi *et al.*, 2013; Isogai *et al.*, 2011).

O grau de polimerização, que fornece informação acerca do comprimento de cadeia de celulose, demonstra que as CNF-TEMPO possuem o valor mais reduzido, seguindo-se as CNF-ENZ e as CNF-MEC. Este valor mais baixo vai de encontro ao esperado, apresentando um menor comprimento de cadeia devido às razões enunciadas acima, estando concordante com valores encontrados na literatura (Fukuzumi *et al.*, 2013). Zimmermann *et al.* (2010) concluíram que este abaixamento poderá melhorar a sua capacidade de estabelecer ligações, o que confere melhores propriedades mecânicas quando aplicadas no papel.

Apesar de aparentemente os valores das CNF-ENZ e CNF-MEC serem demasiado altos, o facto de não ter sido analisado o grau de polimerização da pasta a partir da qual foram produzidas não permite tirar conclusões definitivas. Não obstante, não seriam expectáveis diferenças significativas entre os valores das CNF-MEC e da pasta que as originou.

O menor grau correspondente às CNF-ENZ comparativamente a CNF-MEC está relacionado com a hidrólise promovida pelas endoglucanases, que atua nas zonas amorfas da celulose, com quebra das ligações  $\beta$ -1-4, o que resulta na diminuição do grau de polimerização (Ek *et al.*, 2009).

#### 4.1.2 Distribuição de tamanhos e química de superfície

Relativamente ao diâmetro médio de partículas, obtido por DLS, será expectável que seja substancialmente menor nas CNF-TEMPO, e superior nas CNF-MEC. Na Tabela 11, encontra-se a média calculada para as amostras analisadas.

**Tabela 11** – Diâmetro médio por DLS.

	1º Pico/ nm	2º Pico/ nm
CNF-MEC	837,1	-
CNF-ENZ	819,6	-
CNF-TEMPO	480,3	78,3

Como seria esperado, a maior diferença de tamanhos verifica-se entre as CNF-TEMPO e as restantes. Analisando os resultados verifica-se que há uma grande quantidade de fibras com um diâmetro esférico equivalente a rondar os 480,3 nm. Além disso verifica-se um segundo pico nos 78,3 nm, o que aponta para a existência de uma quantidade considerável de fibras e fibrilas com dimensões próximas deste valor.

No que diz respeito às outras duas amostras, apresentam apenas um pico, na casa dos 800 nm, sendo que o valor correspondente às CNF-ENZ é ligeiramente menor, o que se justifica pelo pré-tratamento que sofreram.

Utilizando o mesmo equipamento avaliou-se o valor do potencial zeta das três suspensões, expresso em milivolts (mV), resultando nos valores exibidos na Tabela 12.

**Tabela 12** - Potenciais zeta das suspensões.

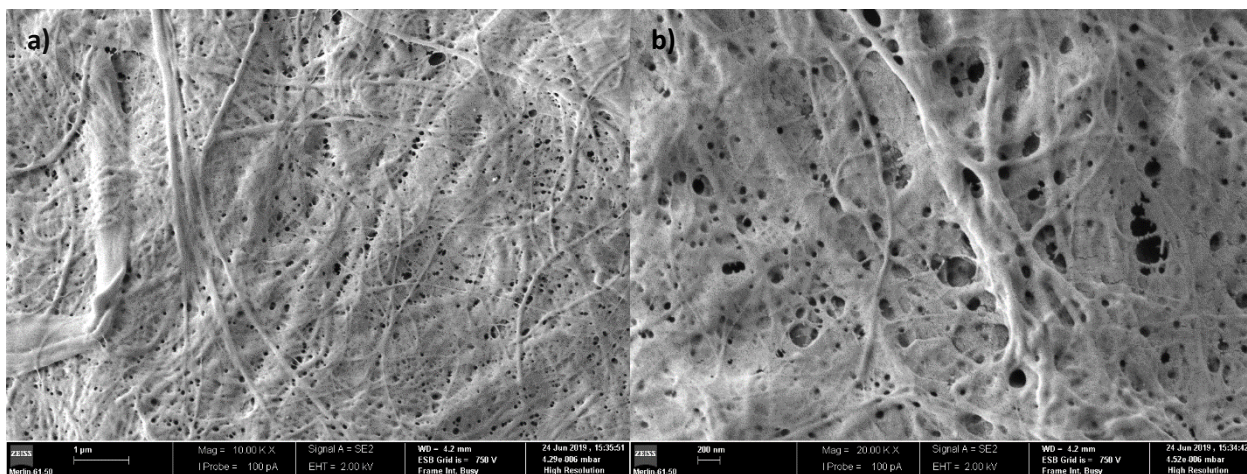
	<b>CNF-MEC</b>	<b>CNF-ENZ</b>	<b>CNF-TEMPO</b>
Zeta1/ mV	-34,8	-33,0	-67,6
Zeta2/ mV	-34,8	-30,4	-60,2
Zeta3/ mV	-36,1	-29,5	-60,0
Média/ mV	-35,2	-31,0	-62,6

O maior valor, em módulo, associado às CNF-TEMPO, aponta para que tenham maior capacidade para se dispersar numa suspensão aquosa, indicando uma boa estabilidade (Tonoli et al., 2012). Esta diferença está associada aos grupos carboxílicos que existem à sua superfície. Uma vez que estes apresentam carga negativa, vai existir repulsão entre eles, o que resulta numa estrutura mais estável. Por outro lado, uma vez que não há alteração química na superfície das CNF-ENZ, não seria de esperar grandes diferenças de potencial zeta comparativamente a CNF-MEC, o que também se verifica. No entanto, a presença de xilanas na pasta a partir de qual foram produzidas as CNF, conferem-lhes valores negativos relativamente elevados, como se pode observar na Tabela 12.

#### 4.1.3 FE-SEM

Foram realizados ensaios de FE-SEM para obter imagens microscópicas de películas de CNF, com

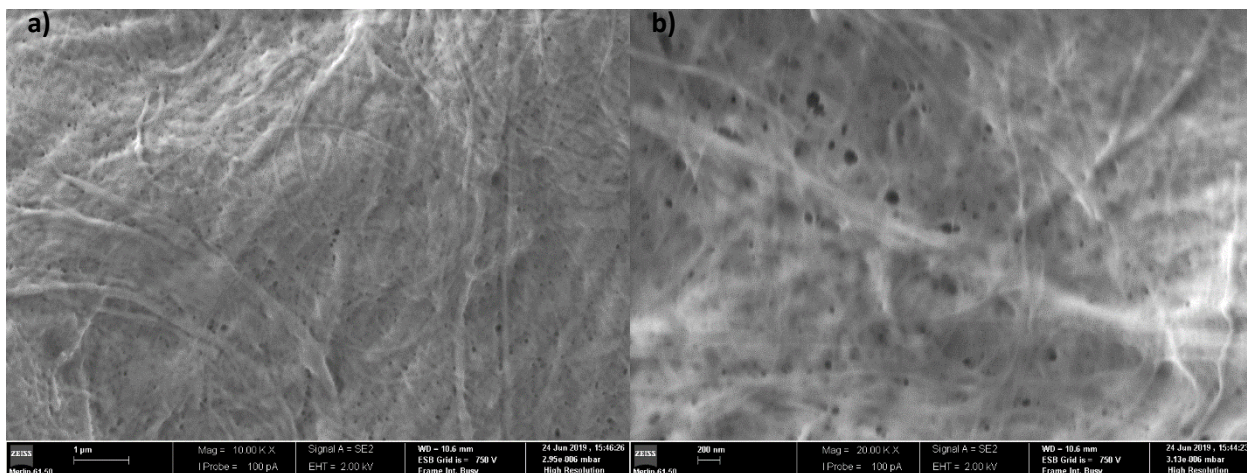
o objetivo de perceber diferenças entre as suas estruturas. Na Figura 14 apresentam-se as imagens correspondentes a CNF-MEC, obtidas a ampliações de 10000x e 20000x.



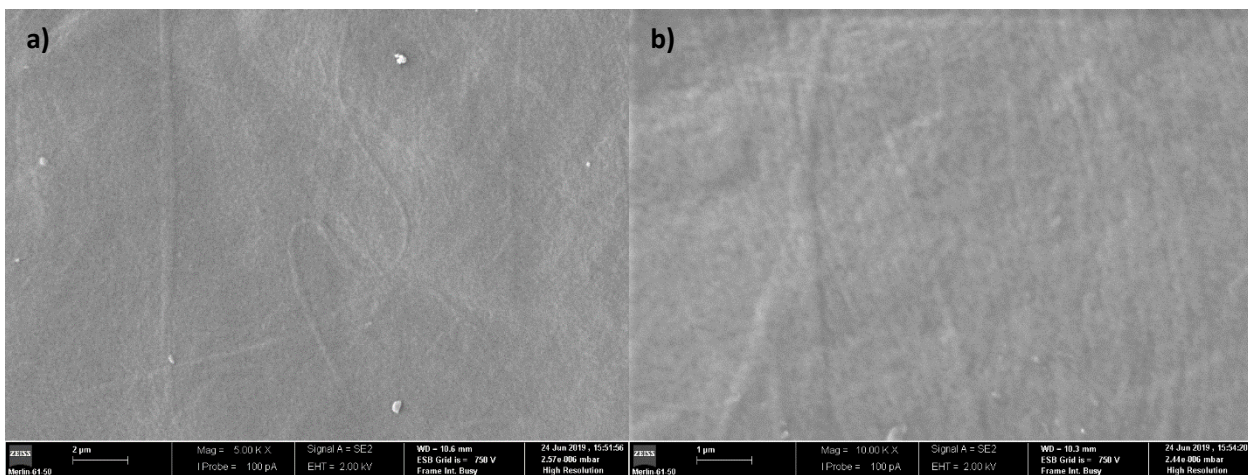
**Figura 14** - Imagens FE-SEM de CNF-MEC. a) 10000x; b) 20000x.

Como seria expectável, é possível observar a presença, embora em pequena quantidade, de fibrilas à escala nanométrica. No entanto estão também presentes fibras de maiores dimensões, visíveis mais facilmente com a ampliação de 10000x. Esta presença é natural, uma vez que esta amostra foi produzida apenas com tratamento mecânico e a quantidade de nanofibras é bastante reduzida, como se pode verificar pelo rendimento de 1,40%.

Foram também analisadas as restantes CNF produzidas, embora não tenha sido possível obter imagens tão nítidas. No que respeita às CNF-TEMPO, atingiu-se uma redução máxima de 10000x, uma vez que para valores superiores já não foi possível analisar a imagem. As imagens obtidas para estes dois tipos encontram-se nas Figura 15 e Figura 16.



**Figura 15** - Imagens FE-SEM de CNF-ENZ. a) 10000x; b) 20000x.



**Figura 16** - Imagens FE-SEM de CNF-TEMPO. a) 5000x; b) 10000x.

Atentando à Figura 15, apesar da menor qualidade de imagem comparativamente às CNF-MEC, verifica-se que as CNF-ENZ apresentam uma estrutura semelhante. No entanto, é menor o número de fibras/fibrilas de grandes dimensões, havendo uma maior quantidade à escala nanométrica, o que vai de acordo com o esperado, nomeadamente tendo em conta os resultados do rendimento obtidos.

Por outro lado, não é possível tirar grandes conclusões com as imagens obtidas para as CNF-TEMPO. Aparentemente a superfície encontra-se muito lisa, pelo que as fibras não se destacam como nas outras amostras avaliadas. Como tal apenas saltam à vista as de maior dimensão, com diâmetros a rondar os 300 nm. No entanto, verifica-se que estas existem em muito menor quantidade comparativamente às outras CNF analisadas.

De notar que as superfícies analisadas correspondem a pequenas áreas das amostras, pelo que não são completamente representativas da sua totalidade.

## 4.2 Reologia das suspensões de CNF

Com o intuito de analisar a evolução da viscosidade em função do tempo, manteve-se a taxa de deformação constante, a 200 rpm, registando o valor indicado pelo equipamento em intervalos de 10 segundos até estabilizar. Para uma primeira análise, optou-se por comparar as CNF-MEC e CNF-ENZ a consistências tal qual foram produzidas, com a pasta refinada, a uma consistência de 1% (w/w). No mesmo gráfico, é também possível observar, na Figura 17, o comportamento de uma suspensão de CNF-TEMPO a 0,2% (w/w). Foi utilizada esta concentração uma vez que é sua

viscosidade é a que mais se aproxima das restantes, possibilitando uma comparação entre as diferentes amostras.

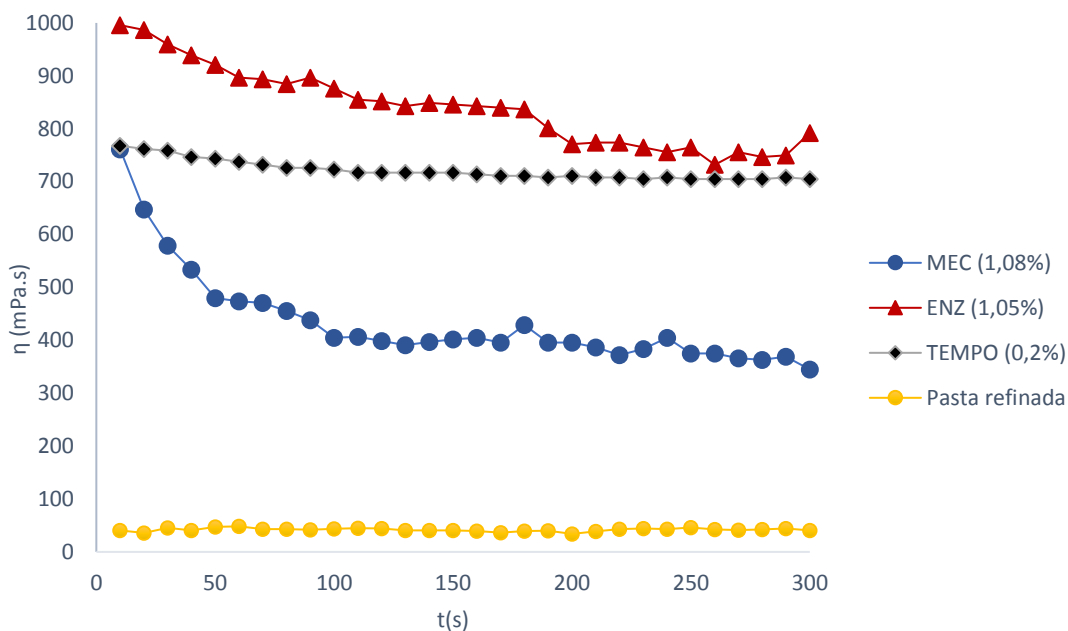


Figura 17 - Evolução da viscosidade com o tempo a 200 rpm.

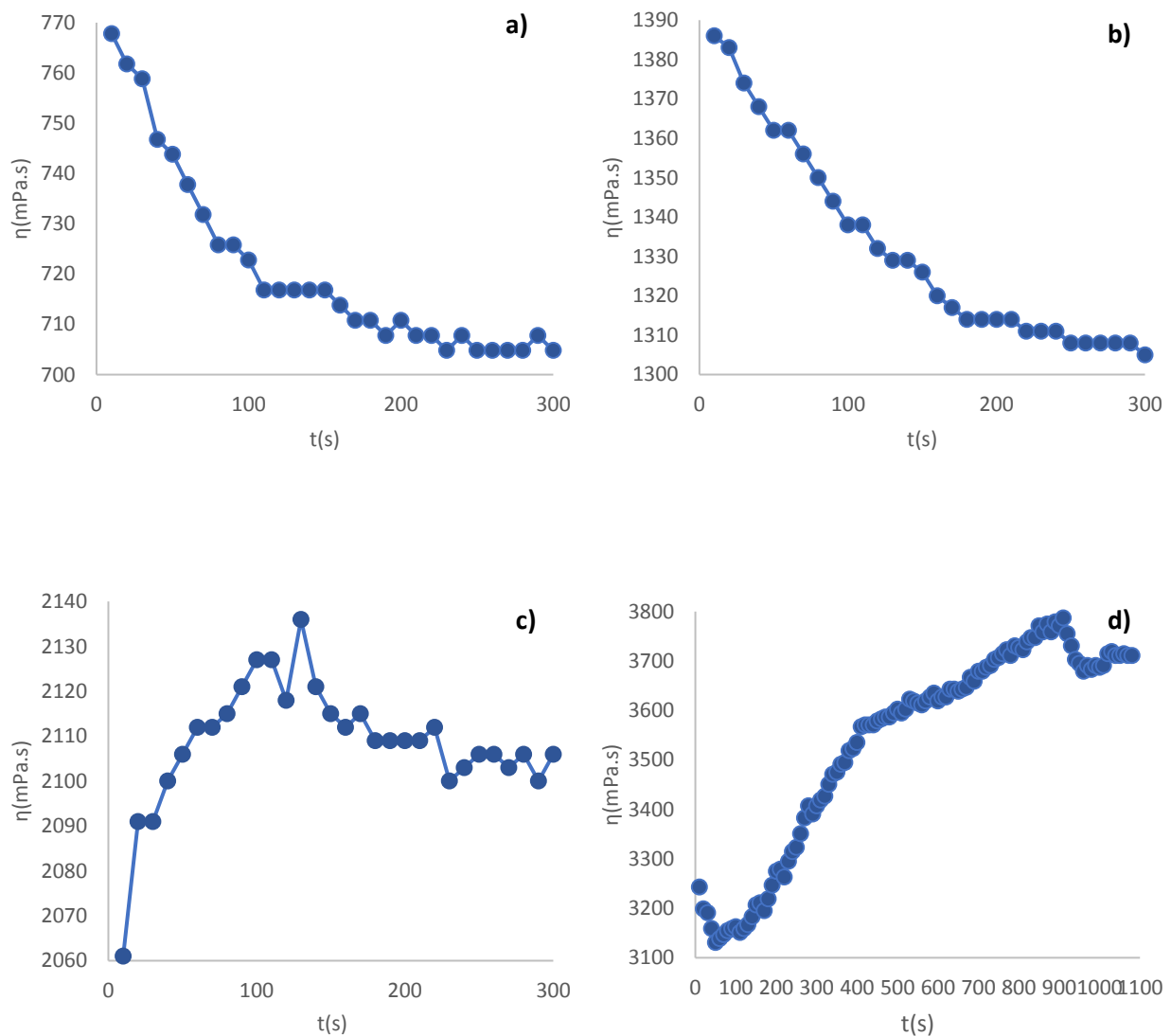
Considerando os perfis obtidos, verifica-se que a diferença de valores entre todas as amostras de CNF e a pasta refinada é bastante significativa, o que vai de encontro ao esperado, uma vez que a sua estrutura é significativamente mais fraca. Além disso, é a única amostra cujo valor permanece inalterado ao fim de 5 minutos de teste.

No que toca às CNF-ENZ, é visível que possuem valores de viscosidade ligeiramente superiores às CNF-MEC, isto para consistências semelhantes. Além disso, as CNF-MEC sofrem uma variação bastante mais brusca na fase inicial, e apresentam a maior discrepância de valores entre o início e o final do teste, cerca de 400 mPa.s, contra os 200 mPa.s e 50 mPa.s das CNF-ENZ e CNF-TEMPO, respetivamente.

É também de notar que, mesmo com uma consistência de 0,2%, as CNF-TEMPO possuem uma viscosidade praticamente igual às CNF-ENZ, sendo mesmo superior à apresentada pelas CNF-MEC. Este fator vem comprovar a rede mais forte associada a este tipo de suspensões, que está relacionada com a elevada área de superfície específica característica das CNF-TEMPO. Este fenómeno será ainda mais pronunciado quando as concentrações são superiores (Aulin *et al.*, 2010; Nechyporchuk *et al.*, 2016b).



Uma vez que não foi possível a análise à consistência tal qual foi produzida (0,89% w/w) devido à elevada viscosidade, optou-se por analisar as CNF-TEMPO com quatro consistências distintas, entre 0,2% e 0,5% (w/w). Foram testados outros *spindles*, mas ambos se revelaram ineficientes para resolver o problema. De notar que, para a suspensão com teor de sólidos de 0,5%, não se operou a 200 rpm, visto que os valores de viscosidade detetados estavam praticamente fora dos limites de deteção do equipamento, o que poderia levar a erros de medição significativos. De forma a prevenir este problema, e tendo em conta que uma alteração na velocidade de corte não poria em causa o objetivo do teste, optou-se por operar a 150 rpm. Os perfis estão representados na Figura 18.

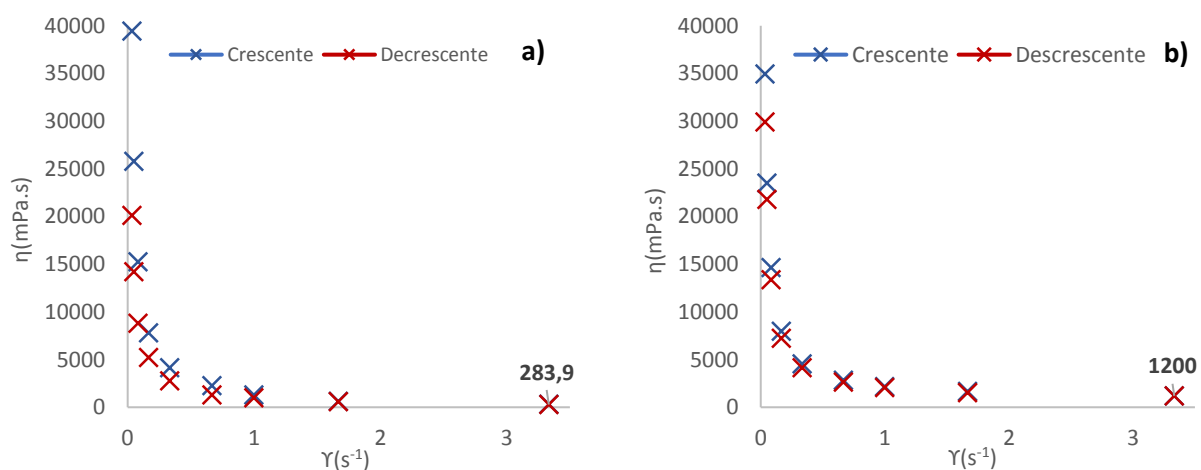


**Figura 18** - Variação da viscosidade ao longo do tempo (CNF-TEMPO). a) 200 rpm, 0,2 w/w%; b) 200 rpm, 0,3 w/w%; c) 200 rpm, 0,4 w/w%; d) 150 rpm, 0,5 w/w%.

Para as consistências de 0,2% e 0,3% observa-se um comportamento semelhante às amostras analisadas anteriormente, havendo uma ligeira diminuição durante um determinado período de tempo. Contudo, para uma consistência de 0,4% a viscosidade manteve-se praticamente constante, variando apenas em 20 mPa.s entre os 30 e os 300 segundos do teste. Para 0,5%, verifica-se o comportamento contrário, observando-se um aumento da viscosidade.

É importante salientar também que, para as CNF-TEMPO a 0,5%, foram necessários mais de 15 minutos até a viscosidade estabilizar, valor significativamente superior aos restantes. De notar que estes ensaios foram repetidos com o intuito de confirmar estes comportamentos, tendo sido obtidos perfis semelhantes para as várias consistências. Tendo em conta estes resultados, conclui-se que a agitação de CNF-TEMPO aquando da sua aplicação em revestimentos não deve ser prolongada, uma vez que isso causa um aumento da viscosidade, o que se pode revelar negativo para um revestimento bem conseguido.

De seguida, foram registados os valores em nove diferentes patamares da taxa de deformação, entre 2 e 200 rpm, de modo a obter o perfil desejado da viscosidade em função do *shear rate* (Figura 19). Analisou-se também se há diferença no comportamento das suspensões, consoante a taxa de deformação estar a aumentar ou a diminuir.



**Figura 19** - Evolução da viscosidade em função da taxa de deformação. a) CNF-MEC (1,08%); b) CNF-ENZ (1,05%).

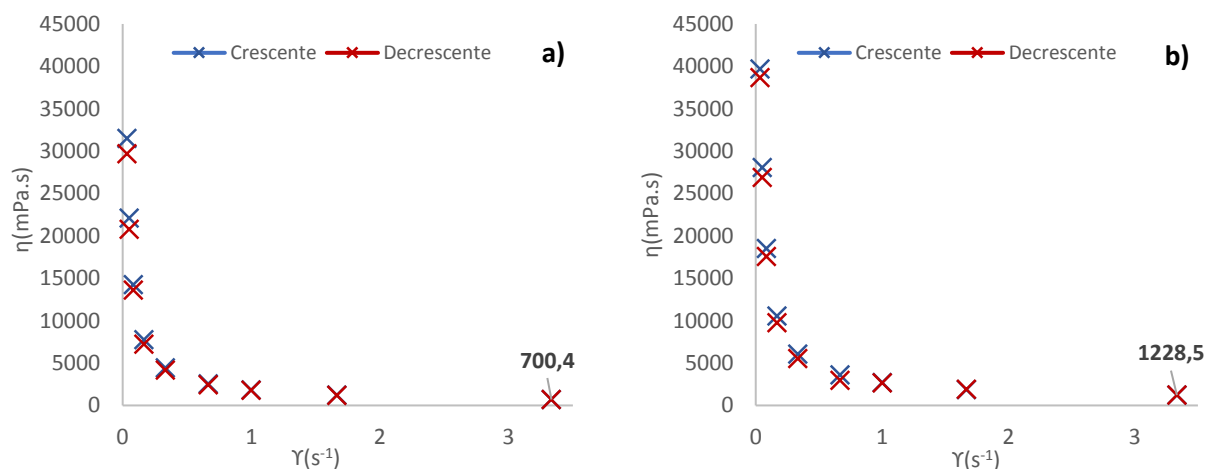
As curvas obtidas comprovam a natureza pseudoplástica das amostras. Isto é, com o aumento da taxa de deformação, observa-se uma diminuição da viscosidade, o que significa que há uma maior

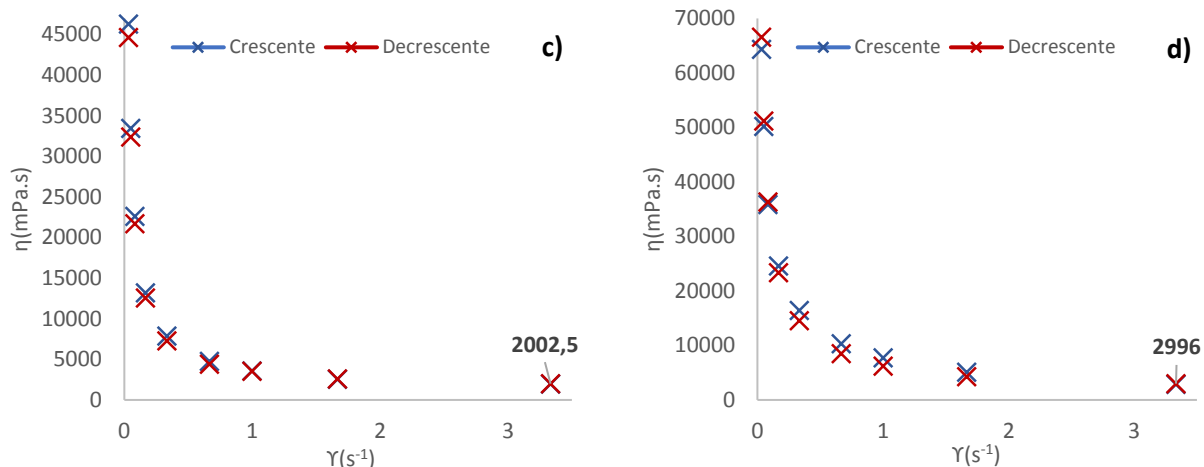
facilidade na fluidez das suspensões, indo de encontro ao que seria esperado (Mousavi *et al.*, 2017; Pääkko *et al.*, 2007). Este comportamento pode ser vantajoso durante o revestimento, uma vez que todas as amostras são agitadas previamente, e de seguida distribuídas pela superfície do papel. Como tal, quando é realizada esta distribuição, a amostra deixa de estar sujeita à tensão de corte, resultando num aumento da viscosidade, o que tem influência na capacidade de retenção das CNF à superfície do papel.

Além disso, verifica-se um comportamento de histerese ligeiro de ambas as amostras, que consiste numa diferença da viscosidade em relação ao *shear rate*, conforme este está a aumentar ou diminuir.

Quando alcançado um *shear rate* mais elevado, entre 1 e 2 s<sup>-1</sup>, as forças existentes são suficientes para que se quebre a rede, o que explica o facto de a viscosidade se manter praticamente constante a partir de determinada tensão (Besbes *et al.*, 2011).

No que diz respeito às CNF-TEMPO, como já havia sido verificado previamente, para uma consistência de 0,5% a 200 rpm, já existe alguma dificuldade do equipamento em dar o valor de viscosidade. Como tal, para suspensões mais concentradas não seria possível obter valores das viscosidades em toda a gama pretendida, entre 2 e 200 rpm. O procedimento para obter a viscosidade em função do *shear rate* foi idêntico ao realizado para as CNF analisadas anteriormente, resultando nos perfis apresentados na Figura 20.



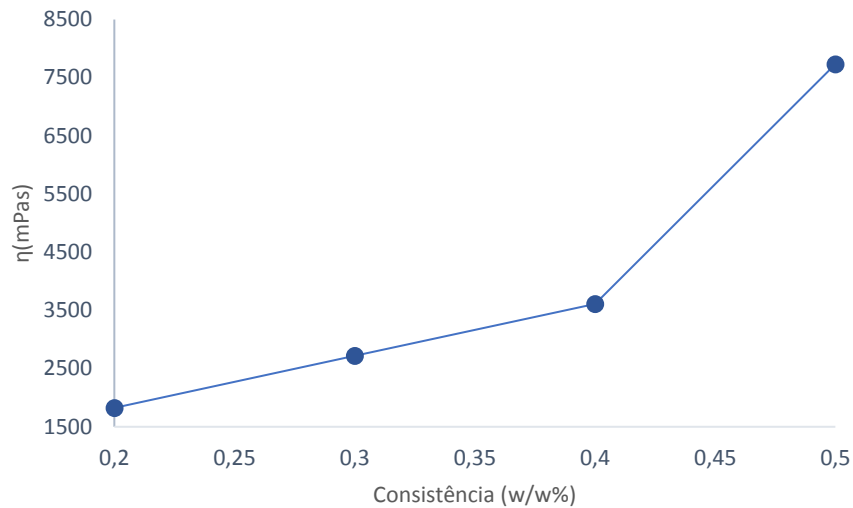


**Figura 20** - Evolução da viscosidade em função da taxa de deformação em CNF-TEMPO. a) 0,2 w/w%; b) 0,3 w/w%; c) 0,4 w/w%; d) 0,5 w/w%.

À semelhança das anteriores, as CNF-TEMPO apresentam comportamento pseudoplástico, como evidenciado por Lasseguette *et al.* (2008) e Nechyporchuk *et al.* (2016b). Nota-se também que a viscosidade, de acordo com o que seria esperado, aumenta consoante a consistência da suspensão, sendo este comportamento analisado posteriormente.

No caso da suspensão com 0,5% (w/w), no final do teste com velocidades de rotação descendentes, a viscosidade é superior à inicial. Uma vez que a diferença é baixa, esta variação pode ter sido causada por um erro associado ao equipamento. Por outro lado, pode ir ao encontro do que tinha sido observado anteriormente no teste que considerava a viscosidade ao longo do tempo, uma vez que no final do ensaio registou-se um valor superior àquele que havia sido no início.

Ademais, como havia sido referido, analisou-se a influência que a quantidade de teor de sólidos tem na viscosidade. Na Figura 21 está representada a viscosidade em função das diferentes consistências utilizadas, isto para uma velocidade de rotação constante, de 60 rpm.



**Figura 21** - Variação da viscosidade, para diferentes consistências de CNF-TEMPO, a 60 rpm ( $1 \text{ s}^{-1}$ ).

Existe um aumento claro da viscosidade, embora a diferença seja bastante mais significativa quando a concentração excede os 0,4%. Lasseguette *et al.* (2008) registaram um comportamento semelhante em testes de reologia a CNF-TEMPO, embora tenham reportado que o ponto de inflexão se localize na ordem dos 0,23%. Esta diferença estará relacionada com as propriedades das CNF formadas, que dependem diretamente do processo de produção.

Uma vez obtidos os perfis de viscosidade vs *shear rate*, é possível concluir que todas as amostras correspondem a fluidos pseudoplásticos. Como tal, os seus comportamentos podem ser descritos por uma equação de potência, mais propriamente pelo modelo de Ostwald-de Waele (Dimic-Misic *et al.*, 2018):

$$\eta = k(\dot{\gamma})^{(n-1)} \quad (7)$$

em que  $\eta$  é a viscosidade dinâmica do fluido (mPa.s),  $k$  o índice de consistência ( $\text{Pa.s}^n$ ),  $\dot{\gamma}$  a taxa de deformação de corte ( $\text{s}^{-1}$ ) e  $n$  o índice de comportamento do fluido, que dá informação acerca da pseudoplasticidade da suspensão. Quando o seu valor é igual à unidade o fluido pode-se dizer Newtoniano. Por outro lado, quando for inferior pode-se afirmar que se trata de um fluido pseudoplástico, sendo que este comportamento é mais vincado para valores de  $n$  menores, podendo mesmo atingir valores negativos (Dimic-Misic *et al.*, 2018). No que diz respeito a  $k$ , quanto mais elevado o seu valor, maior será a consistência da respetiva suspensão. A Tabela 13 contém os valores calculados para as constantes do modelo de Ostwald-de Waele para as diferentes amostras analisadas.

**Tabela 13** - Constantes do modelo de Ostwald-de Waele.

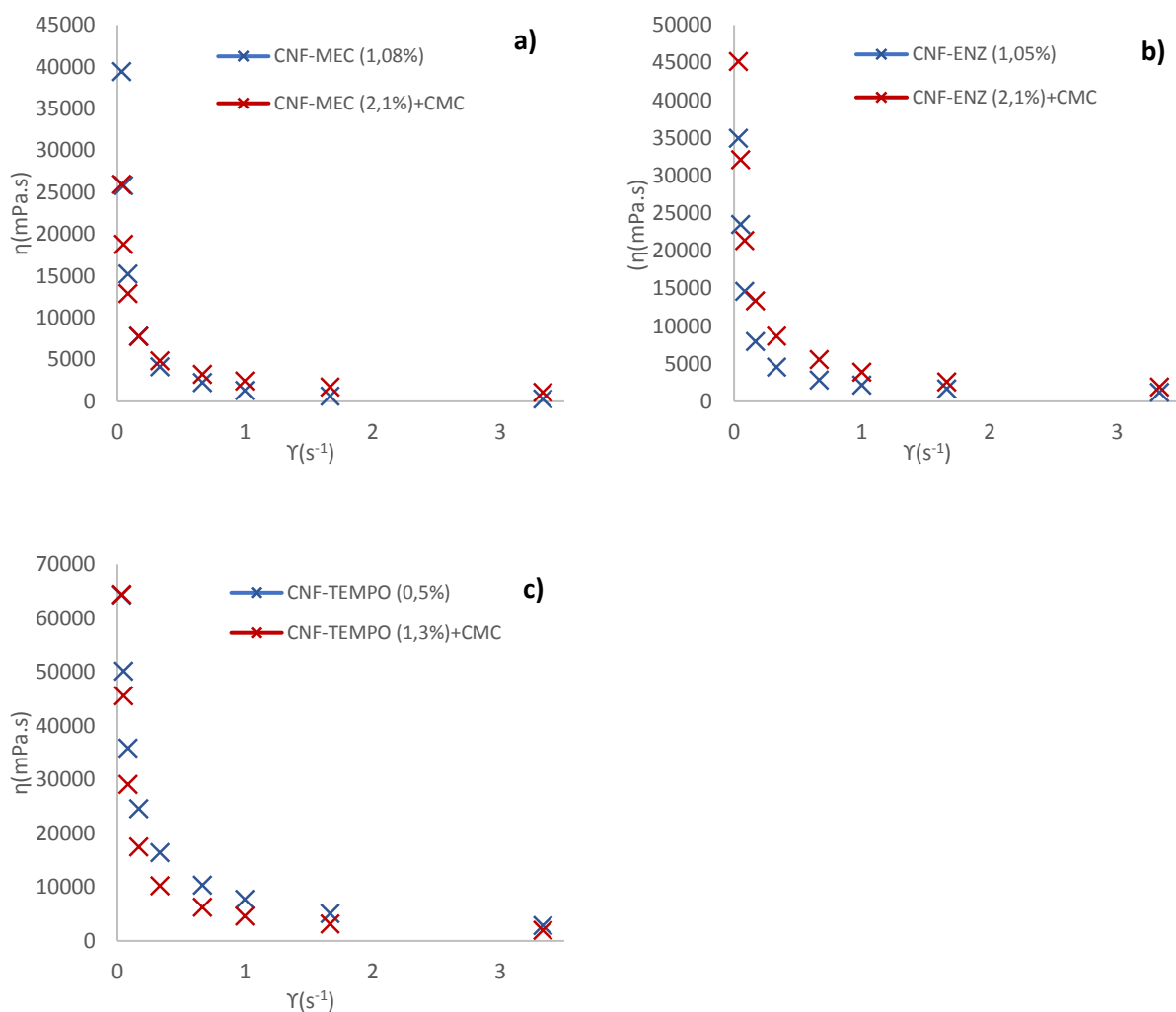
<b>Tipo de CNF</b>	<b>Shear Rate</b>	<b>k/ Pa.s<sup>n</sup></b>	<b>n</b>
MEC (1.08%)	Crescente	1188	-0,05
	Decrescente	923	0,08
ENZ (1,05%)	Crescente	2339	0,25
	Decrescente	2222	0,28
TEMPO (0,2%)	Crescente	1850	0,18
	Decrescente	1789	0,19
TEMPO (0,3%)	Crescente	2796	0,24
	Decrescente	2659	0,24
TEMPO (0,4%)	Crescente	3863	0,29
	Decrescente	3780	0,30
TEMPO (0,5%)	Crescente	7273	0,34
	Decrescente	6507	0,31

Em ambos os casos obtêm-se valores de  $n$  bastante inferiores a 1, especialmente nas CNF-MEC, atingindo mesmo valores negativos. O índice de consistência é superior nas CNF-ENZ, comparativamente às CNF-MEC, o que corresponde à maior viscosidade apresentada. Quanto às diferentes CNF-TEMPO analisadas, verifica-se, como seria esperado, um aumento do  $k$  com a consistência. Além disso, em todas as amostras analisadas, o valor de  $k$  é ligeiramente menor quando o *shear rate* está a evoluir no sentido descendente, não sendo no entanto uma diferença significativa, o que corresponde ao ligeiro comportamento de histerese apresentado pelas suspensões.

De forma a controlar a reologia das suspensões, testou-se a adição de carboximteilcelulose (CMC), que desempenha o papel de modificador reológico. A vantagem da sua utilização prende-se na capacidade para diminuir a fricção do contacto entre fibras existente, o que resulta numa menor floculação das nanofibrilas, conduzindo a suspensões mais uniformes.

Uma vez que nos revestimentos se utilizaram 0,2 g de CMC por g de CNF (massas secas), a análise reológica foi realizada em suspensões contendo estas proporções de CNF e CMC. O efeito da sua adição foi imediatamente visível, reduzindo drasticamente a viscosidade das suspensões, o que impediu a análise às mesmas consistências de CNF, uma vez que o equipamento não foi capaz de

medir viscosidades tão baixas. Como tal, utilizaram-se suspensões com 2,1% (w/w) no caso das CNF-MEC e CNF-ENZ e 1,3% no caso das CNF-TEMPO. Tendo em conta que já se verificou o comportamento de histerese anteriormente, neste caso analisou-se apenas a evolução da viscosidade com o *shear rate* no sentido crescente. Na Figura 22 faz-se a comparação destas suspensões com as testadas anteriormente.



**Figura 22** - Evolução da viscosidade em função da taxa de deformação. a) CNF-MEC; b) CNF-ENZ; c) CNF-TEMPO.

Atentando aos gráficos acima, nota-se uma clara redução da viscosidade quando é adicionada CMC às suspensões. Em todos os casos, para consistências substancialmente superiores, a viscosidade encontra-se próxima da referente às suspensões de origem, sendo mesmo inferior no caso das CNF-TEMPO. Este é um aspeto chave no que toca aos revestimentos, uma vez que desta forma será

possível realizá-los com um teor de sólidos superior ao inicial, o que não seria possível sem a adição de CMC.

### 4.3 Caracterização do papel revestido

#### 4.3.1 Tratamento de superfície

A principal dificuldade encontrada nesta fase passou por conseguir realizar revestimentos a alta consistência. Num primeiro momento utilizaram-se as suspensões tal e qual foram produzidas, isto é, com um teor de sólidos próximo de 1% (w/w). Mesmo com forte agitação não foi possível obter uma suspensão muito homogênea, pelo que a sua aplicação à superfície da folha não foi bem sucedida, em particular com as CNF-TEMPO, que têm a viscosidade mais acentuada. Ademais, o objetivo é trabalhar com suspensões mais consistentes, uma vez que de outro modo haveria uma elevada quantidade de água a penetrar para o interior da folha, o que danificaria as propriedades da folha, nomeadamente as resistências mecânicas. Como tal, adicionou-se CMC que, como já foi analisado, modifica as propriedades reológicas das suspensões, o que pode ser um fator importante nesta fase. Posteriormente foram realizados também revestimentos com amido presente na formulação.

As proporções dos diferentes constituintes foram sendo ajustadas ao longo do trabalho segundo diversos parâmetros. Em primeiro lugar analisou-se a distribuição à superfície da folha após o revestimento. É possível verificar, a olho nu, se este foi ou não homogêneo, o que permite desde logo tirar conclusões acerca da viabilidade da formulação para revestimento.

É possível observar que o revestimento com CNF-TEMPO a esta consistência sem qualquer tipo de aditivo não é viável. Neste caso não é sequer possível medir as suas propriedades devido à má dispersão à superfície da folha. Foram feitas mais tentativas, mas nunca se atingiu uma distribuição uniforme em toda a folha. Por outro lado, a adição de CMC revela-se uma opção interessante, uma vez que melhora claramente a homogeneidade da suspensão, permitindo a sua aplicação.

#### 4.3.2 Revestimentos com CNF

Como foi referido, os primeiros revestimentos foram efetuados utilizando apenas suspensões das diferentes CNF, sem qualquer aditivo. Começou-se por realizá-los a consistências mais baixas, e posteriormente à consistência tal e qual foram produzidas. A operação com CNF-TEMPO não permitiu chegar a valores mais elevados, sendo que para uma consistência de 0,6% já não se



conseguiu obter uma distribuição por toda a superfície da folha. Além disso, como referência, realizou-se um revestimento com amido a uma consistência de 12%, sendo esta idêntica à utilizada no restante trabalho experimental. É importante salientar que, em todos os casos, aplicou-se um volume de 7 mL, sendo este distribuído ao longo da barra.

Começou-se por analisar a influência da barra utilizada na qualidade do revestimento e a variação da resistência ao ar, obtida pelo método de Gurley, como descrito anteriormente. Estes testes resultaram nos valores apresentados de seguida, na Tabela 14.

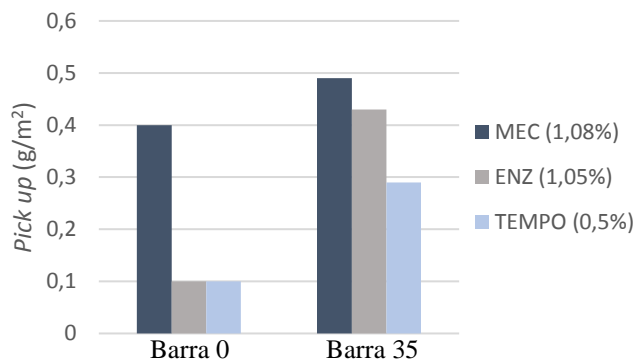
**Tabela 14** - Revestimentos realizados com CNF.

Revestimento	Designação	Consistência CNF/ %	Barra	<i>Pick up</i> / g/m <sup>2</sup>	Gurley/ s/100mL
Papel Base	B	-	-	-	6,90
Amido	Am1	-	Lisa	2,00	16,2
MEC	M1.1	0,50	Lisa	0	6,90
	M1.2	1,08	Lisa	0,40	6,90
	M1.3	1,08	Rugosa	0,49	9,60
ENZ	E1.1	0,50	Lisa	0	7,10
	E1.2	1,05	Lisa	0,10	7,10
	E1.3	1,05	Rugosa	0,43	11,5
TEMPO	T1.1	0,20	Lisa	0	8,80
	T1.2	0,50	Lisa	0,10	30,2
	T1.3	0,50	Rugosa	0,29	134

Numa primeira fase analisaram-se o *pick up* e a resistência ao ar para perceber a influência da consistência da suspensão e da barra utilizada nestas propriedades. Para o revestimento com amido utilizou-se sempre a barra mais lisa (barra 0), tendo em conta resultados obtidos em estudos anteriores. Isto porque a barra mais rugosa conduziria a valores de *pick up* substancialmente superiores, devido à facilidade do amido em formar ligações com a celulose, resultado da presença de grupos hidroxilo.

Tendo em conta os valores da Tabela 14, percebe-se que com consistências baixas o *pick up* é nulo, pelo que não tem praticamente influência nas propriedades do papel. O efeito da barra utilizada no

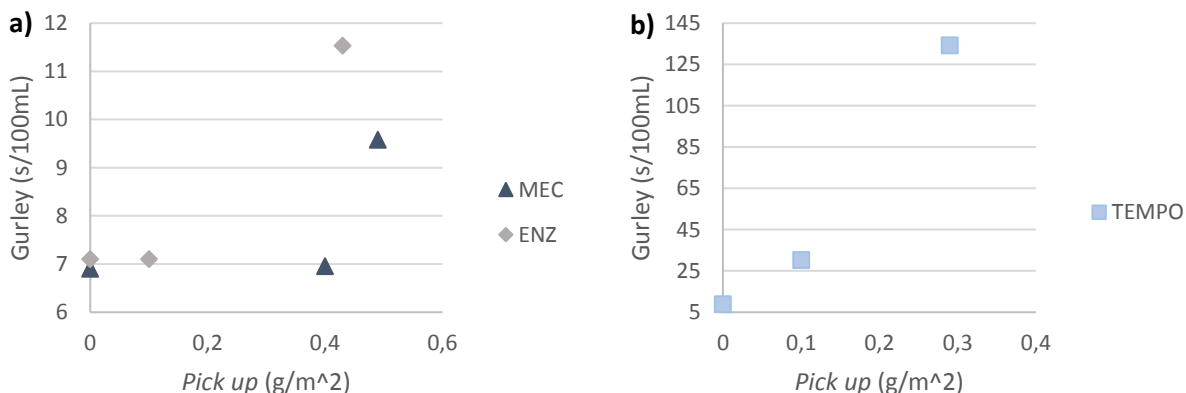
*pick up* encontra-se esquematizada na Figura 23. As folhas M1.1, E1.1 e T1.1 não são representadas uma vez que o *pick up* é 0 em todos eles.



**Figura 23** - *Pick up* vs barra utilizada.

Observa-se que, para a mesma consistência, quando é utilizada a barra 35 (mais rugosa) o *pick up* é consideravelmente superior. Como tal, daqui em diante, os revestimentos sem amido foram realizados com a barra 35. De qualquer forma, todos os resultados obtidos são relativamente baixos, comparativamente aos 2 g/m<sup>2</sup> do revestimento com amido, pelo que se torna necessário concentrar as suspensões, de modo a aumentar o teor de sólidos, e conseqüentemente, a quantidade de CNF no papel.

Quanto à resistência ao ar, utilizou-se o método de Gurley, e a média dos valores correspondente a cada folha é apresentada na Figura 24.



**Figura 24** - Gurley vs *Pick up*. a) CNF-MEC e CNF-ENZ; b) CNF-TEMPO.

Como seria de esperar, a resistência ao ar aumenta consoante o *pick up* devido à maior quantidade de CNF presente, sendo este fator verificado em ambos os gráficos acima apresentados. Além disso, nota-se já nesta fase uma grande diferença de valores entre as CNF-TEMPO e as restantes. Verifica-se, mesmo para um *pick up* bastante reduzido, uma resistência ao ar de aproximadamente

134s/100 mL, valor consideravelmente superior às restantes amostras analisadas até ao momento. Estes resultados vão de encontro ao esperado, tendo em conta que o seu tamanho nanométrico permite que ocupem uma grande porção dos poros existentes, diminuindo dessa forma o volume de poros, o que leva à redução da permeabilidade ao ar (Boufi *et al.*, 2016; Mousavi *et al.*, 2017).

No entanto, este aumento significativo pode ser prejudicial se for tido em conta aquilo que é o processo de produção de papel. Para valores superiores a aproximadamente 50s/100mL pode haver alguma dificuldade em retirar água do papel, na zona da secaria, sem afetar a velocidade de operação da máquina de papel. Como tal, esta propriedade deve ser controlada, embora no caso das CNF-TEMPO haja grandes dificuldades em fazê-lo devido à capacidade de ocupação de poros demonstrada.

Nesta fase preliminar não se analisaram ainda outras propriedades, uma vez que se excluiu desde logo uma larga quantidade de folhas que apresentaram *pick up* e resistência ao ar muito abaixo do pretendido. Não obstante, posteriormente é feita a análise de outras propriedades das que conduziram a melhores resultados dentro de cada tipo de CNF.

#### 4.3.3 Formulações com CNF, CMC e amido

O passo seguinte passou por diminuir a quantidade de água presente nas suspensões. Com isto pretende-se realizar revestimentos que conduzam a valores de *pick up* e propriedades de resistência superiores. Nesta fase a principal dificuldade passou por conseguir um revestimento por toda a superfície do papel, o que se torna mais complicado a consistências superiores devido à elevada viscosidade das suspensões. Como tal, foi necessária a adição da CMC para controlar este parâmetro. Foram testadas várias quantidades, sendo que se atingiu uma cobertura mais homogênea para uma proporção de 0,2 gramas por grama de CNF, isto falando de massa absolutamente seca.

Foram também feitas misturas com amido, com 12% de consistência, sendo este adicionado sempre na proporção, em massa seca, de 10 g para 1 g de CNF, como foi referido no capítulo 3. Tentou-se revestir papel exclusivamente com CMC, para avaliar o seu impacto nas propriedades papeleiras, mas não foi possível uma vez que as suas características não são próprias para um revestimento sem outros componentes. Não obstante, foram realizados revestimentos com amido e CMC, com uma proporção idêntica à apresentada pelas suspensões de CNF, CMC e amido.

Os testes de *pick up* e a resistência ao ar resultaram nos valores apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 - Revestimentos realizados com CNF+CMC.

Revestimento	Designação	Consistência CNF/ %	Barra	Pick up/ g/m <sup>2</sup>	Gurley/ s/100mL
Amido+CMC	Am2	-	Lisa	2,96	37,0
MEC+CMC	M2.1	1,08	Rugosa	1,50	10,1
	M2.2	2,10	Rugosa	2,36	20,6
MEC+CMC+Am	M3.1	2,10	Lisa	3,57	33,7
ENZ+CMC	E2.1	1,05	Rugosa	1,45	14,4
	E2.2	2,10	Rugosa	3,15	256
ENZ+CMC+Am	E3.1	2,10	Lisa	2,10	77,4
TEMPO+CMC	T2.1	0,89	Rugosa	1,99	260
	T2.2	1,30	Rugosa	2,27	>
TEMPO+CMC+Am	T3.1	1,30	Lisa	4,50	>
	T3.2	1,77	Lisa	3,29	102

O efeito da CMC nota-se, desde logo, na facilidade com que se atinge um revestimento homogêneo. As alterações reológicas das suspensões provocadas pela sua presença permitem a operação a consistências superiores. Além disso, a adição de amido à formulação resultou numa cobertura ainda mais completa da superfície, tendo a desvantagem de dificultar o controlo do *pick up*.

Na Figura 25 estão esquematizados os valores de *pick up* referentes a alguns dos revestimentos apresentados nas Tabela 14 e Tabela 15.

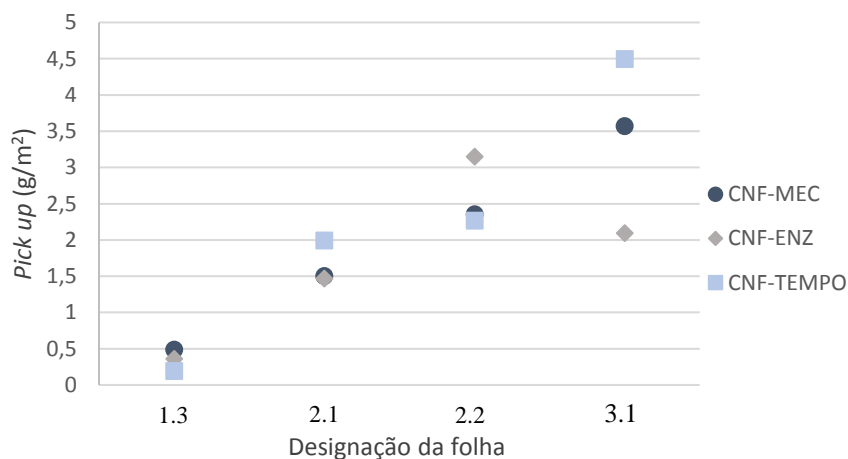


Figura 25 - *Pick up* de papel revestido.

No que diz respeito aos revestimentos 1.3, apresentados na Tabela 14, apesar de se ter conseguido atingir uma distribuição por toda a folha, esta não foi completamente homogênea, com presença de alguns flocos de pequenas dimensões em algumas zonas. Verifica-se que o *pick up* é bastante baixo nestas folhas, especialmente nas CNF-TEMPO, devido à presença de uma grande quantidade de água, problema já enunciado em outros estudos (Luu *et al.*, 2011).

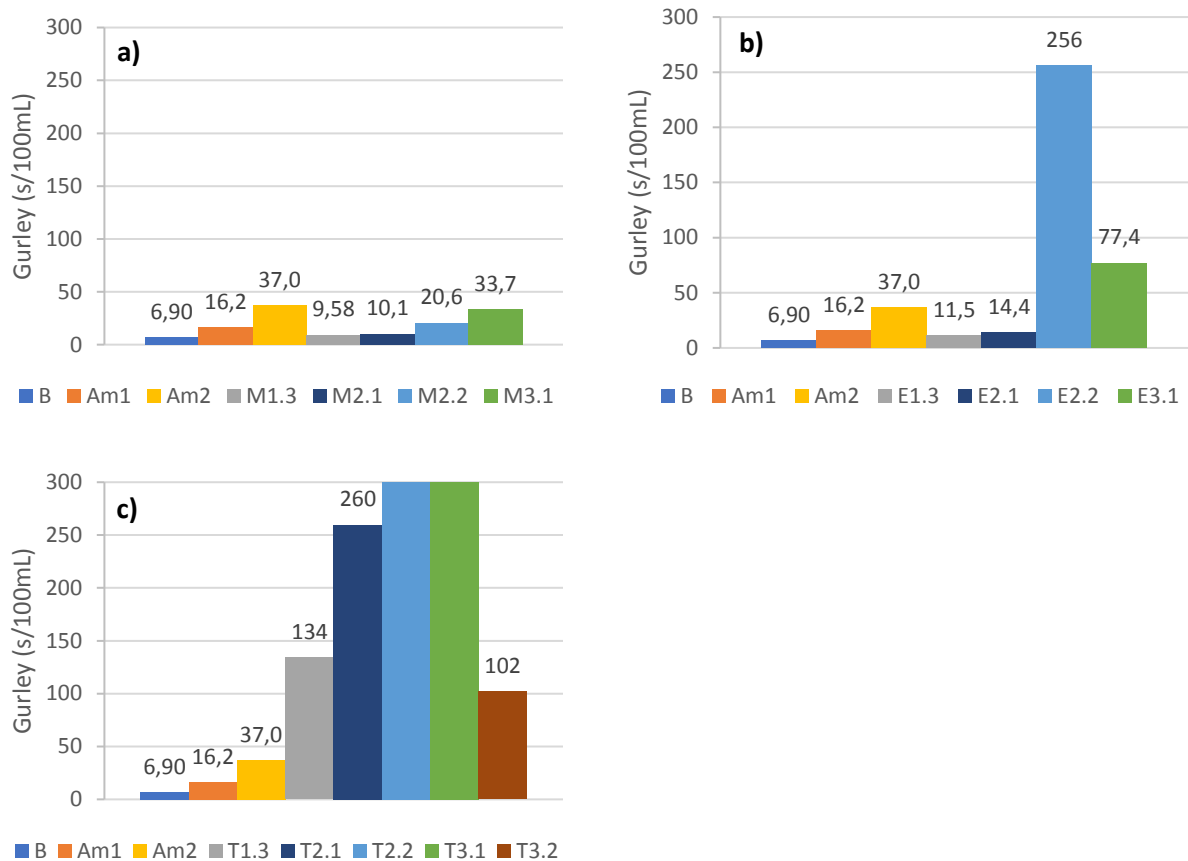
Com adição de CMC (folhas 2.1) nota-se um aumento no *pick up*, o que estará relacionado com o aumento da homogeneidade das suspensões. Deste modo, foi possível cobrir toda a área da folha, o que resultou então num aumento de retenção de CNF no papel. Neste caso, já foi possível operar com CNF-TEMPO à concentração tal e qual foi produzida (0,89%), o que explica o maior acréscimo associado.

De seguida, utilizaram-se amostras com consistências superiores (2.2), o que teve como consequência o aumento dos valores de *pick up*, indo de encontro ao que tinha sido analisado no subcapítulo anterior, e estando de acordo com outros estudos existentes (Mousavi *et al.*, 2017).

Por último, estão representadas as formulações com amido (3.1). Verifica-se que, apesar de ter sido utilizada a barra 0, a quantidade de material que fica retido na folha é consideravelmente superior, devido à influência do amido, exceto no caso das CNF-ENZ, onde há uma diminuição deste parâmetro.

Apesar de não se encontrar representada a folha T3.2, verifica-se que há uma diminuição do *pick up*, apesar de ter um teor de sólidos relativamente superior à folha T3.1. Isto deve-se à floculação e a uma viscosidade de suspensão superior, associados a maiores consistências, o que resulta em defeitos no revestimento. Será exetável que este fator tenha efeito em outras propriedades, prejudicando as resistências da folha e as propriedades de barreira.

Quanto à resistência ao ar, há um aumento drástico quando a consistência é superior. Além disso nota-se também uma forte influência da CMC nesta propriedade, até pelo aumento identificado no *pick up*, o que pode ser comprovado com a diferença de valores entre revestimento com amido (16,15 s/100mL) e com amido e CMC (37 s/100mL), apresentados de seguida na Figura 26.



**Figura 26** - Resistência ao ar. a) CNF-MEC; b) CNF-ENZ; c) CNF-TEMPO.

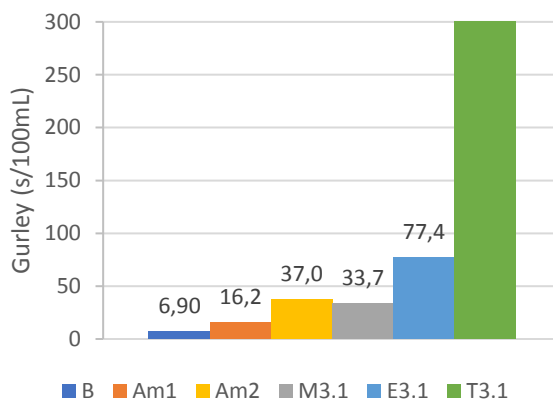
Atentando aos gráficos, comparando as folhas 2.1 com 1.3, nota-se que a adição de CMC resulta numa melhoria da resistência ao ar, o que vai de encontro ao esperado tendo em conta os resultados obtidos para as folhas Am1 e Am2, o que estará relacionado com a melhoria da uniformidade dos revestimentos. De notar que a maior diferença observada nas CNF-TEMPO estará principalmente relacionada com o aumento da consistência entre estas duas folhas, e não só com a adição de CMC. Ademais, a concentração das suspensões (folhas 2.2) levou a um aumento drástico desta propriedade, o que é consistente com resultados de outros estudos (Afra *et al.*, 2016; Mousavi *et al.*, 2018). Na análise à folha T2.2 não foi sequer possível a sua medição, pelo que se conclui que esta não se deixa atravessar por ar, resultado da cobertura com as CNF-TEMPO, que se revelaram eficazes a preencher os poros existentes.

A adição de amido teve como consequência, no caso das CNF-MEC, o aumento da resistência ao ar, o que estará relacionado essencialmente com o aumento do *pick up*, que como foi analisado anteriormente, tem uma relação direta com o parâmetro em análise. No entanto a sua própria presença deverá contribuir, embora ligeiramente, para o aumento do Gurley, uma vez que também

se verifica um aumento ligeiro desta propriedade, comparando uma folha revestida com amido (Am1) e papel base (B).

No que toca às CNF-TEMPO (T3.1), não é possível uma conclusão clara, tendo em conta que, comparando com o revestimento T2.2, não são visíveis diferenças, uma vez que nenhuma delas se deixa atravessar por ar. É possível ainda confirmar um decréscimo substancial na folha T3.2, resultado do revestimento defeituoso, como havia sido referido anteriormente.

Por outro lado, o amido adicionado às CNF-ENZ teve um efeito negativo na resistência ao ar. Uma possível explicação é, como havia sido visto anteriormente, o facto de o *pick up* ter diminuído cerca de 1 g/m<sup>2</sup>, o que tem influência no Gurley. Não obstante, o valor é bastante positivo, apresentado uma resistência ao ar cerca de duas vezes superior à folha de referência (Am2), como se pode verificar na Figura 27, onde se encontram representadas as resistências ao ar correspondentes aos revestimentos com CNF, CMC e amido.



**Figura 27** - Resistência ao ar associado às formulações com CNF, CMC e amido.

Conclui-se que apenas não foi registado um aumento desta propriedade nos revestimentos com CNF-MEC, o que está relacionado com as suas maiores dimensões, comprovado anteriormente pelo seu diâmetro equivalente e rendimento inferiores. Como tal não há uma cobertura dos poros como nos outros casos, sendo mais acentuada a diferença para CNF-TEMPO, o que pode ser explicado exatamente pelo mesmo fator. Dito isto, conclui-se que é possível melhorar consideravelmente esta propriedade com a aplicação de CNF, o que é coerente com outros estudos acerca deste assunto (Afra *et al.*, 2016; Lavoine *et al.*, 2014; Syverud e Stenius, 2009).

Um fator importante a considerar é o *pick up*, que apresenta valores demasiado elevados, o que também tem uma forte influência. Como tal seria importante tentar controlar melhor essa

propriedade, o que pode ser atingido com volumes de revestimento mais reduzidos. No entanto, com o tipo de revestidora utilizado este controlo não é fácil, uma vez que por vezes, mesmo com o volume de 7 mL utilizado, não se conseguiu cobrir toda a superfície da folha.

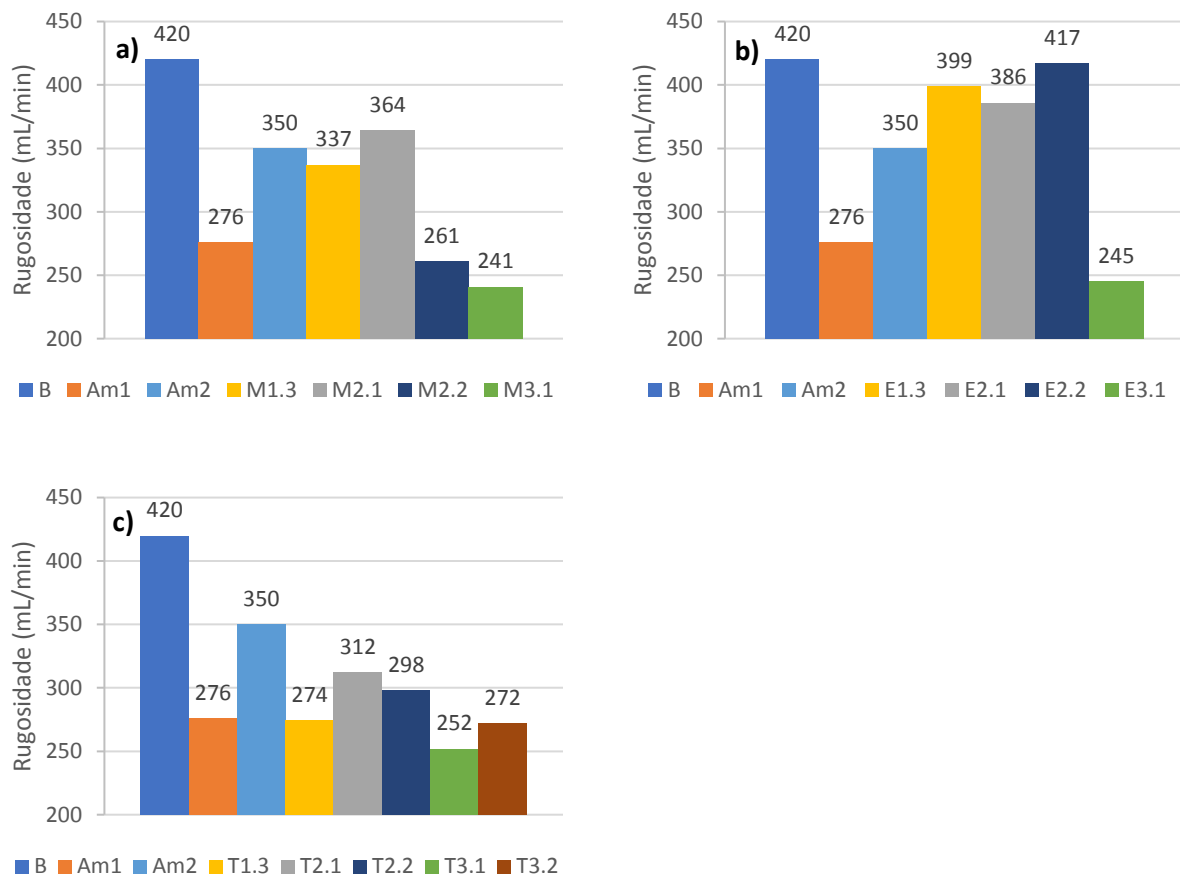
De seguida, analisou-se a resistência à tração em ambas as direções, expressando-se o resultado como a média geométrica do índice de tração (GMTI). A resistência superficial foi também avaliada, através do método das ceras Dennison. Além disso foi medida a rugosidade, e realizada uma análise SEM a determinadas folhas, de modo a analisar as suas propriedades de superfície. Os resultados destas propriedades encontram-se resumidas na Tabela 16. Estes valores, assim como os de outras propriedades, encontram-se detalhadamente apresentados no Anexo 1.

**Tabela 16** - Propriedades de resistência mecânica e rugosidades de papel revestido.

<b>Revestimento</b>	<b>Designação</b>	<b>GMTI/ N.m/g</b>	<b>Ceras</b>	<b>Rugosidade/ mL/min</b>	<b>Pick up/ g/m<sup>2</sup></b>	<b>Gurley/ s/100mL</b>
Papel Base	B	30,7	10	420	-	6,90
Amido	Am1	31,5	14	276	2,00	16,2
	Am2	31,7	16	350	2,96	37,0
MEC	M1.3	30,5	10	337	0,49	9,58
	M2.1	32,1	-	364	1,50	10,1
	M2.2	33,0	12	261	2,36	20,6
	M3.1	32,0	16	241	3,57	33,7
ENZ	E1.3	29,3	10	399	0,43	11,5
	E2.1	31,2	-	386	1,45	14,4
	E2.2	31,9	12	417	3,15	256
	E3.1	30,3	16	245	2,10	77,4
TEMPO	T1.3	30,4	8	274	0,29	134
	T2.1	31,1	-	312	1,99	260
	T2.2	32,5	12	298	2,27	>
	T3.1	33,7	20	252	4,50	>
	T3.2	30,1	-	272	3,29	102

De modo a perceber a influência das diferentes formulações nas propriedades avaliadas, representou-se graficamente cada uma em função do revestimento realizado. Começou-se por analisar a rugosidade, resultando nos gráficos da Figura 28.



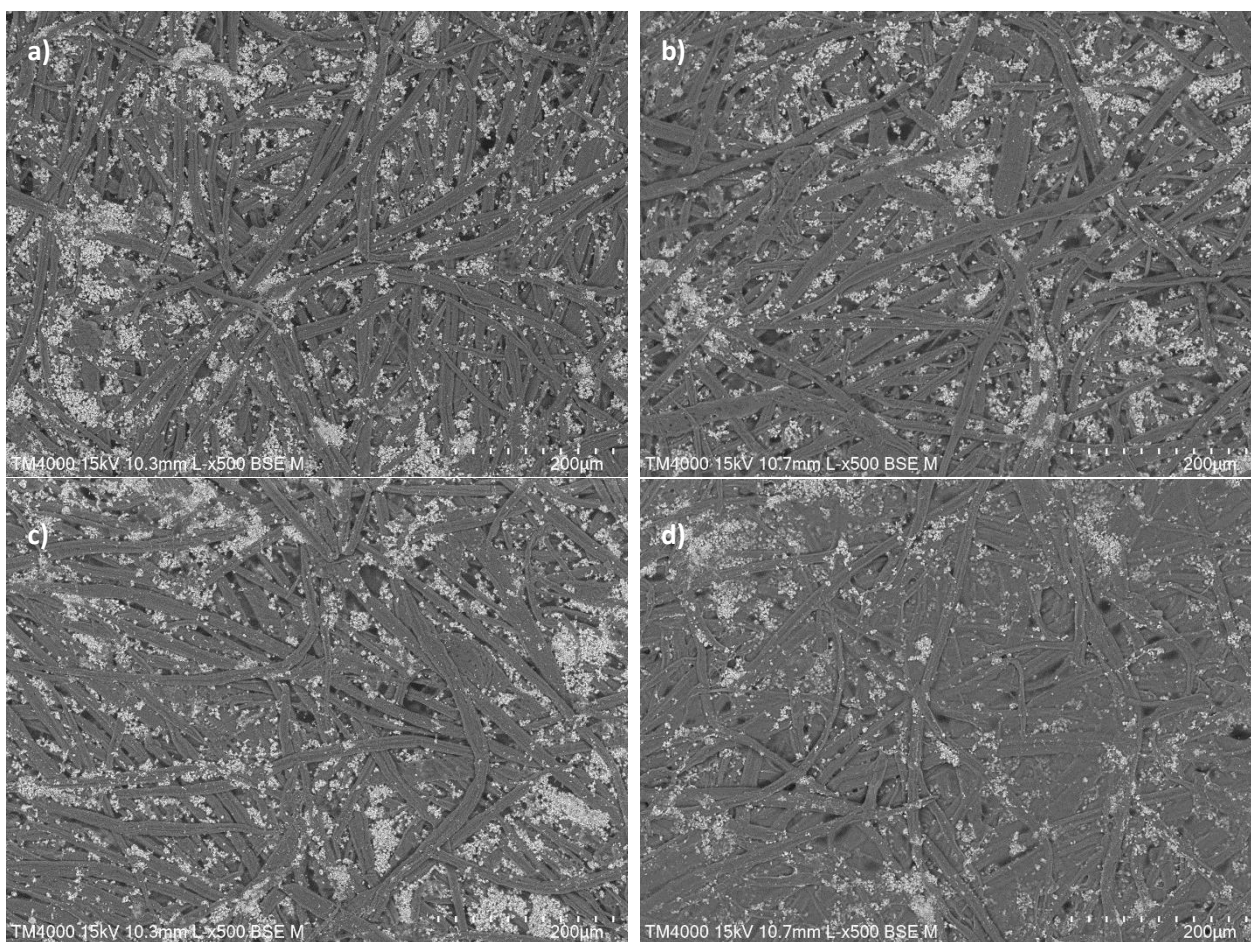


**Figura 28** - Rugosidades. a) CNF-MEC; b) CNF-ENZ; c) CNF-TEMPO.

Em todas as folhas produzidas houve um aumento da lisura do papel quando foram aplicadas nanoceluloses à superfície. Este aumento é consistente com o reportado por Syverud e Stenius (2009), e está relacionado com o preenchimento dos poros com partículas de CNF nanométricas, formando-se uma camada bastante densa e contínua.

Além disso, verifica-se que a rugosidade é menor na presença de amido, resultado de uma cobertura mais uniforme. Não obstante, continua a ser visível o contributo das CNF para a melhoria desta propriedade, uma vez que as folhas 3.1 apresentam todas elas melhorias em comparação com as folhas de referência, sendo significativa a diferença para o papel base. De notar que a CMC tem efeito negativo nesta propriedade, como pode ser comprovado pela diferença entre esta folha (Am2) e a revestida apenas com amido (Am1), havendo uma melhoria significativa com a adição de CNF a esta formulação (3.1).

Para perceber melhor a distribuição destes revestimentos pela superfície do papel realizou-se uma análise SEM, tendo sido obtidas as imagens apresentadas na Figura 29.



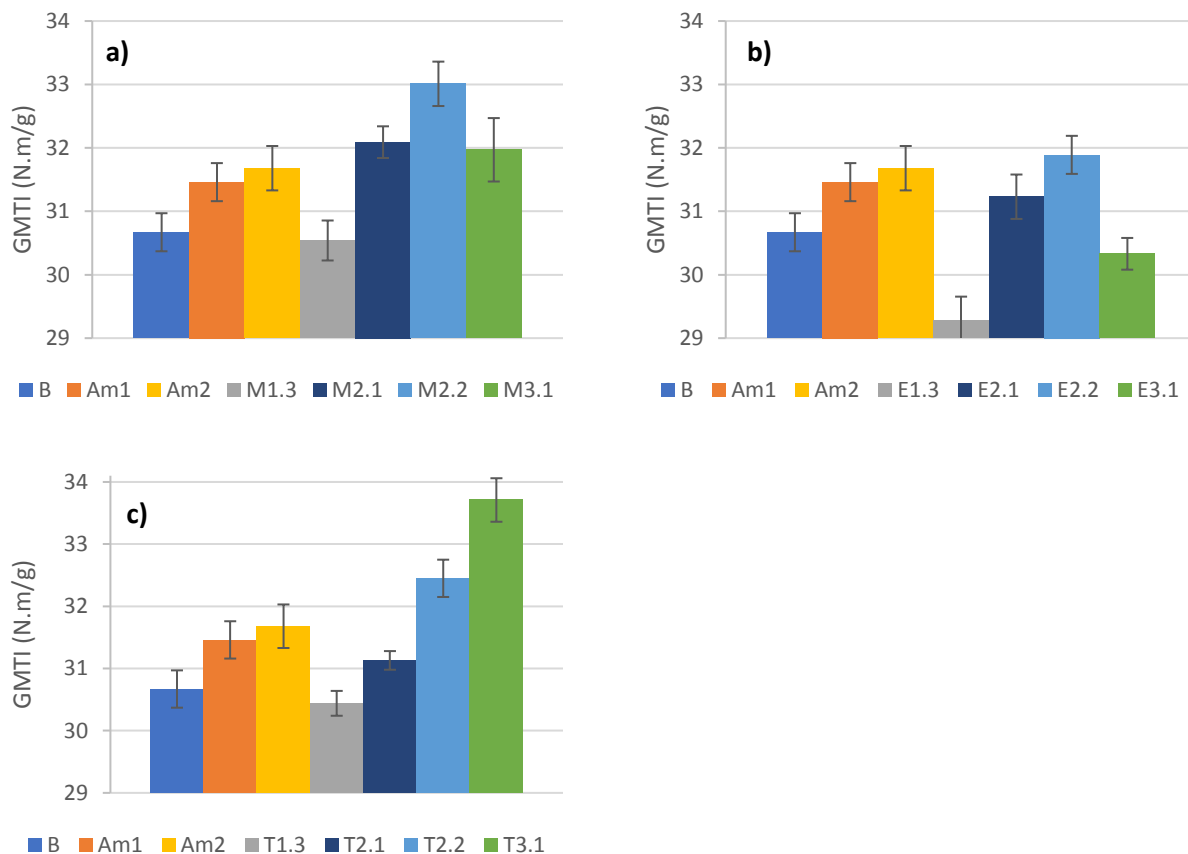
**Figura 29** - Imagens SEM de folhas a 500x de ampliação. a) Papel base (B); b) ENZ (E1.3); c) TEMPO (T2.2); d) Amido (Am1).

Apesar da discrepância entre valores de rugosidade entre as folhas B, E1.3 e T2.2, especialmente entre esta última e o papel base, praticamente não se notam diferenças nas imagens apresentadas. Tendo isso em conta seria expectável conseguir observar, a esta ampliação, diferenças na superfície do papel, devido à presença de CNF, que atua no papel como um agente ligante (Boufi *et al.*, 2016). Como tal, seria de esperar notar-se nas imagens a redução da porosidade, induzida pelas nanofibrilas, o que também está na origem das melhores propriedades de barreira destas folhas, como já foi observado.

Por outro lado, com a adição de amido já é possível observar claramente o efeito do revestimento, observando-se uma camada que cobre as fibras do papel, o que também vai de encontro aos valores de rugosidade obtidos, existindo uma lisura muito superior nas folhas com amido relativamente ao papel base (276 contra 420 mL/min).

De notar que se observaram diversas zonas da folha, uma vez que a área analisada em cada momento é pouco representativa da área total, sendo que que todas as imagens recolhidas levaram à mesma conclusão.

De seguida, avaliou-se a resistência à tração das diferentes folhas. Os valores de GMTI correspondentes aos diferentes revestimentos foram comparados entre si, com o papel base e formulações de referência (amido e amido + CMC), resultando nos gráficos da Figura 30.



**Figura 30** - Resistência à tração. a) CNF-MEC; b) CNF-ENZ; c) CNF-TEMPO.

Analisando os gráficos, percebe-se que a utilização de CNF por si só não levou a grandes melhorias nesta propriedade, provocando mesmo uma redução do GMTI comparativamente ao papel base. Esta deve-se à falta de homogeneidade das suspensões, o que leva a um revestimento pouco uniforme e, principalmente no caso das CNF-TEMPO, à quantidade de água que penetra na estrutura do papel, resultante das baixas consistências das suspensões utilizadas (Lavoine *et al.*, 2014). A sua presença afeta as ligações entre fibras na estrutura do papel, resultando assim numa diminuição da resistência à tração.

Posteriormente, estudou-se a influência da CMC quando adicionada às suspensões anteriores. No caso da CNF-TEMPO não foi possível realizar um revestimento com consistência de 0,5% e CMC, uma vez que a mistura se tornou demasiado líquida, impossibilitando a sua aplicação como tratamento de superfície. Como tal, avançou-se para a consistência original de 0,89%. Naturalmente, a resistência à tração aumentou, e neste caso já são visíveis valores superiores ao do papel base, não chegando, no entanto aos dos revestimentos com amido. O mesmo pode ser dito acerca das CNF-ENZ, que apresentam valores superiores comparativamente às CNF-TEMPO, o que estará relacionado com a sua maior consistência.

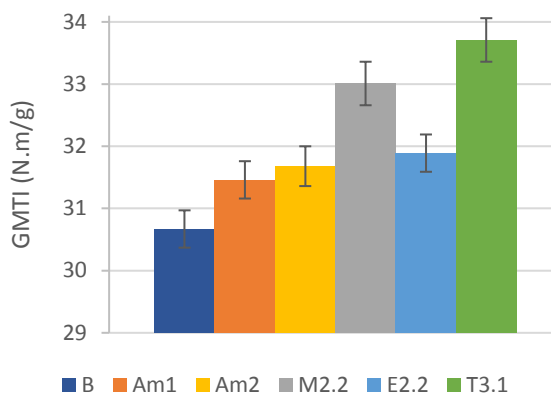
Por outro lado, verifica-se que as CNF-MEC são as que mais beneficiam da adição de CMC uma vez que apresentam imediatamente uma resistência à tração superior às amostras de referência. Isto estará relacionado com o facto de estas serem as que se encontram mais dispersas e menos homogéneas, pelo que a adição de CMC terá um forte efeito no comportamento da suspensão, permitindo uma boa distribuição à superfície da folha e formando uma camada resistente, o que resulta em num aumento considerável da resistência à tração.

Nesta altura, verificou-se que com a adição de CMC é possível trabalhar com consistências mais elevadas, pelo que se procedeu à concentração das suspensões. Para tal foram colocadas na estufa, a 105°C, durante um curto período de tempo. Formaram-se desde logo quantidades consideráveis das suspensões a consistências de 2,1% para CNF-MEC e CNF-ENZ, e 1,3% para as CNF-TEMPO. Como seria expectável, a resistência melhorou consideravelmente com o aumento da consistência. Esta melhoria da resistência à tração vai de encontro ao que é reportado em diversos estudos, resultado da elevada área de ligação dentre fibras, graças à superfície específica característica das nanoceluloses (Afra *et al.*, 2016; Boufi *et al.*, 2016).

Por último, a adição de amido revelou-se benéfica apenas quanto utilizada em conjunto com as CNF-TEMPO, atingindo-se neste caso valores substancialmente superiores, na casa dos 2 N.m/g, como se verifica na Figura 31, onde se encontram esquematizados os resultados respetivos às folhas que apresentaram melhores resultados. Comparativamente ao papel base, observa-se uma melhoria de aproximadamente 10%.

Em contrapartida, houve um decréscimo nos outros tipos de nanocelulose. Este fenómeno estará relacionado com o aumento da quantidade de micro e nanofibras de pequenas dimensões que fica retida na superfície, resultado da ação do amido. Como tal, haverá uma menor penetração de CNF na estrutura da folha, e conseqüentemente uma diminuição da resistência à tração. O facto de este

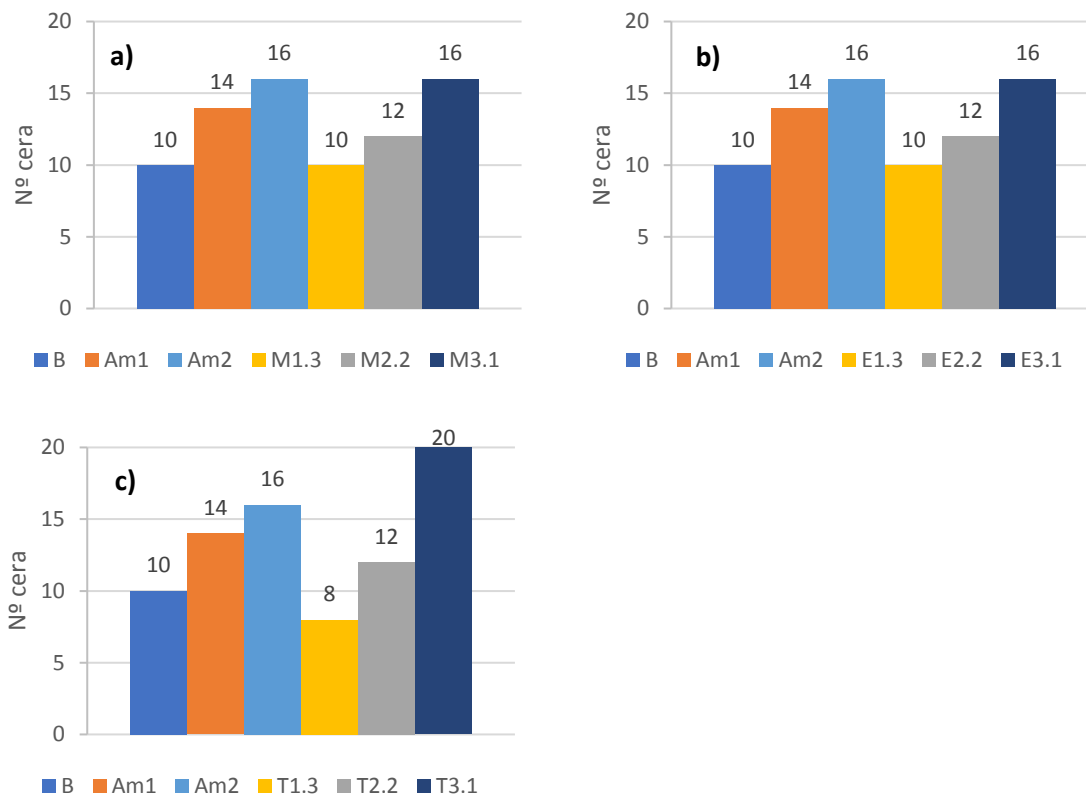
impacto não se verificar nas CNF-TEMPO estará relacionado com dois fatores. A presença de cargas negativas nas CNF-TEMPO levam a que haja uma repulsão entre o amido e elas próprias, pelo que se manifesta mais difícil a sua retenção. O outro fator está associado às suas dimensões inferiores. Isto porque a presença de amido não é suficiente para manter uma grande quantidade de CNF-TEMPO à superfície, pelo que continua a haver uma porção relativamente elevada na estrutura da folha.



**Figura 31** - Resistência à tração associada aos três tipos de CNF.

A figura acima representa as folhas que apresentaram melhor resistência à tração de entre as analisadas. Como já foi referido, no revestimento com CNF-MEC e CNF-ENZ conseguiram-se melhores resultados com a adição de CMC, enquanto que para as CNF-TEMPO utilizou-se uma formulação com CMC e amido. Em todos os casos se registaram melhorias em comparação com as folhas de referência, sendo que a T3.1 tem a maior resistência de entre as analisadas.

No que diz respeito à resistência superficial, foi realizada uma análise semelhante, tendo sido obtidos os gráficos da Figura 32.



**Figura 32** - Resistência superficial. a) CNF-MEC; b) CNF-ENZ; c) CNF-TEMPO.

No que toca à resistência superficial, as ceras Dennison apenas permitem a comparação entre vários tipos de revestimentos, uma vez que o valor obtido é adimensional e não tem qualquer significado físico. Posto isto, salta a vista o aumento desta propriedade quanto é utilizado amido (folha Am1), apresentando valores ainda superiores quando utilizado em conjunto com CMC (Am2). Ao aplicar apenas uma camada de CNF, em momento algum se apura uma melhoria nesta propriedade, verificando-se mesmo um decréscimo na folha T1.3. Seria de esperar que a utilização de CNF como agente de revestimento conduzisse a uma melhoria desta propriedade, tendo em conta os resultados reportados por Afra *et al.* (2016). No entanto, o facto de tal não acontecer para estas suspensões estará relacionado com a sua consistência, tendo em conta que os autores utilizaram formulações com duas camadas a 1,5% e uma camada a 3% (w/w). Como já foi referido, baixas consistências significam que existe uma grande quantidade de água colocada no papel, o que, no geral, se revela prejudicial para as propriedades de resistência do papel (Lavoine *et al.*, 2014).

Por outro lado, a adição de CMC, associada ao aumento das consistências permite uma melhoria, embora esta seja bastante ténue, apenas se verificando um acréscimo significativo quando é adicionado amido à formulação. Uma possível explicação para este fenómeno passa pela

capacidade de retenção das nanofibras à superfície do papel, que, como já foi referido, é fortemente influenciada pela presença de amido. Não obstante, apenas as CNF-TEMPO, nomeadamente a folha T3.1, revelaram uma melhoria desta propriedade comparativamente a um revestimento com amido e CMC, enquanto que as outras (M3.1 e E3.1) registaram um valor idêntico à folha Am2. Uma vez que apresentam as menores dimensões entre as diferentes nanoceluloses utilizadas no presente trabalho, as CNF-TEMPO seriam as que apresentam uma maior penetração para o interior do papel, o que equivale a menor quantidade à superfície. Como tal é neste caso que a presença de amido mais se faz notar, resultando numa maior retenção à superfície, como se pode verificar pelo aumento da resistência superficial, da cera número 16 para 20, o que já vai de encontro com dados presentes na literatura (Afra *et al.*, 2016). Além disso, a maior área superficial associada às CNF-TEMPO, comparativamente aos outros tipos de nanoceluloses, resulta numa maior conexão entre as suas fibras, à superfície, e as fibras presentes na estrutura da folha.





## 5 Conclusões

O interesse em nanoceluloses tem aumentado ao longo dos anos em diversas áreas devido às suas propriedades únicas, designadamente elevados valores de *aspect ratio* e área de superfície específica, boa resistência mecânica, e o facto de ser um material biodegradável. O presente trabalho focou-se na utilização de celulose nanofibrilada (CNF) no tratamento de superfície de papel de impressão e escrita, com o objetivo de melhorar as suas propriedades, nomeadamente as de resistência mecânica e propriedades de barreira.

Foram produzidos três tipos de CNF, diferindo no pré-tratamento aplicado. Observou-se desde logo, e como seria de esperar, que as CNF-TEMPO contêm uma quantidade substancialmente superior de fibras à escala nanométrica, apresentando um rendimento de 95%, que se destaca dos 7% e 1% das CNF-ENZ e CNF-MEC, resultado do seu pré-tratamento. Além disso, a sua maior área de superfície específica implica que a suspensão seja extremamente viscosa, o que se torna um entrave para atingir um bom revestimento.

De modo a otimizar o processo de revestimento, realizou-se uma análise reológica às suspensões de CNF. Constatou-se que todas apresentam comportamento pseudoplástico, o que pode ser vantajoso, uma vez que quando é realizada um revestimento, a suspensão é distribuída pela superfície da folha, deixando de estar sujeita à tensão de corte. Isto resulta num aumento da viscosidade, o que influencia a capacidade de retenção das CNF à superfície do papel. Ademais, observou-se que a viscosidade diminui ao longo do tempo quando sujeita a uma tensão de corte constante, com exceção para as CNF-TEMPO a consistência superior a 0,4% (w/w). Neste caso verificou-se um aumento, pelo que se concluiu que uma agitação prolongada pode ter o efeito contrário ao esperado. Isto é, ao invés de estar a uniformizar e tornar a suspensão menos viscosa, a agitação pode resultar no efeito contrário, revelando-se adversa para o tratamento de superfície.

Dito isto, e com o intuito de controlar a viscosidade das suspensões e melhorar a sua homogeneidade, adicionou-se carboximetilcelulose, a uma proporção de 20% de massa seca, por massa seca de CNF. O efeito foi notável, verificando-se desde logo uma diminuição substancial da viscosidade na sua presença, especialmente nas CNF-TEMPO.

A principal dificuldade encontrada na altura dos revestimentos, além da viscosidade, passou pela quantidade de água presente. A consistências baixas há uma grande penetração de água na estrutura do papel, afetando as propriedades de resistência, e é bastante baixa a quantidade de CNF que fica,

de facto, à superfície da folha, o que é comprovado pelos valores de *pick up* bastante reduzidos, abaixo dos 0,5 g/m<sup>2</sup>.

No entanto, com a adição de CMC, já foi possível trabalhar com consistências substancialmente superiores, passando de aproximadamente 1,1% para 2,1% nas CNF-MEC e CNF-ENZ, e de 0,5% para 1,3% nas CNF-TEMPO. Este aumento teve um forte impacto nas propriedades do papel, verificando-se claras melhorias em todas as propriedades analisadas, relativamente ao papel base.

No que respeita à resistência ao ar confirma-se um aumento substancial com a aplicação de CNF-TEMPO. Formulações com este tipo de nanocelulose e CMC ou CMC e amido levaram a que não fosse possível medir o Gurley, pelo que se conclui que não há penetração de ar na folha. Por outro lado, a resistência ao ar duplicou na presença de CNF-ENZ, enquanto que não se verificaram melhorias nesta propriedade quando utilizadas CNF-MEC.

A resistência à tração melhorou com a adição de CNF às formulações, sendo que as CNF-TEMPO levaram a melhores resultados entre estas. Verificou-se uma melhoria de aproximadamente 3 N.m/g da média geométrica do índice de tração (GMTI) comparativamente ao papel base, e cerca de 2 N.m/g comparativamente ao revestimento com amido e CMC.

Por outro lado, no que toca à resistência superficial, apenas houve melhorias quando utilizada a suspensão de CNF-TEMPO, o que se deve à habilidade de estabelecer ligações com as fibras do papel, resultado da sua elevada área de superfície específica.

Posto isto, pode-se concluir que a nanocelulose se revela uma alternativa interessante no que diz respeito ao tratamento de superfície de papel. Destaca-se a celulose nanofibrilada com pré-tratamento por oxidação mediada por TEMPO, que conduziu a uma melhoria de algumas propriedades papeleiras, nomeadamente de resistência ao ar, à tração, e superficial.

Por outro lado, os restantes tipos de CNF estudados não aparentam ser uma boa alternativa, tendo em conta que não levaram a melhorias significativas nas propriedades de resistência de papel, causando mesmo o seu decréscimo em alguns casos.

## Trabalho Futuro

Apesar de terem sido registadas melhorias em diversas propriedades, o facto de se tratar de um material dispendioso, comparativamente àquilo que é utilizado na indústria, leva a que sejam necessários mais estudos que comprovem uma melhoria significativa tanto nas propriedades mencionadas, como em propriedades de impressão, de modo a justificar um investimento neste tipo de material.

Tendo em conta as propriedades reológicas das CNF, que até podem ser vantajosas tendo em conta a sua finalidade, há que encontrar um equilíbrio entre a consistência e as propriedades da suspensão, nomeadamente a viscosidade. Neste aspeto, a utilização de modificadores reológicos, como a CMC utilizada no presente trabalho, pode ser uma via a ter em conta. Deve ser feita uma otimização da sua utilização, podendo-se aplicar, por exemplo, uma CMC com um grau de substituição mais elevado, o que permitiria trabalhar com proporções mais baixas de CMC/CNF.

O fator mais importante nesta fase é conseguir realizar revestimentos uniformes com suspensões mais concentradas. Além disso, seria interessante fazê-lo nas duas faces da folha, para haver uma maior aproximação ao que se aplica industrialmente.



## 6 Referências Bibliográficas

- Afra, E., Mohammadnejad, S., e Saraeyan, A. (2016). Cellulose nanofibils as coating material and its effects on paper properties. *Progress in Organic Coatings*, 101, 455–460.
- Ahola, S., Salmi, J., Johansson, L. S., Laine, J., e Österberg, M. (2008). Model films from native cellulose nanofibrils. Preparation, swelling, and surface interactions. *Biomacromolecules*, 9(4), 1273–1282.
- Aulin, C., Gällstedt, M., e Lindström, T. (2010). Oxygen and oil barrier properties of microfibrillated cellulose films and coatings. *Cellulose*, 17(3), 559–574.
- Azizi Samir, M. A. S., Alloin, F., e Dufresne, A. (2005). Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. *Biomacromolecules*, 6(2), 612–626.
- Besbes, I., Alila, S., e Boufi, S. (2011). Nanofibrillated cellulose from TEMPO-oxidized eucalyptus fibres: Effect of the carboxyl content. *Carbohydrate Polymers*, 84, 975–983.
- Blanco, A., Monte, M. C., Campano, C., Balea, A., Merayo, N., e Negro, C. (2018). *Nanocellulose for Industrial Use. Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications*. Elsevier Inc.
- Boufi, S., González, I., Delgado-aguilar, M., Tarrès, Q., e Pèlach, M. À. (2016). Nanofibrillated cellulose as an additive in papermaking process : A review. *Carbohydrate Polymers*, 154, 151–166.
- Brodin, F. W., Gregersen, Ø. W., e Syverud, K. (2014). Cellulose nanofibrils: Challenges and possibilities as a paper additive or coating material - A review. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 29(01), 156–166.
- Carvalho, M. G. (1999). *Efeito das variáveis de cozimento nas características químicas de pastas kraft de Eucalyptus globulus*. Tese de Doutorado. Universidade de Coimbra.
- Chinga-Carrasco, G., Averianova, N., Kondalenko, O., Garaeva, M., Petrov, V., Leinsvang, B., e Karlsen, T. (2014). The effect of residual fibres on the micro-topography of cellulose nanopaper. *Micron*, 56, 80–84.

- Delgado-Aguilar, M., Tarrés, Q., Pèlach, M. À., Mutjé, P., & Fullana-I-Palmer, P. (2015). Are Cellulose Nanofibers a Solution for a More Circular Economy of Paper Products? *Environmental Science and Technology*, 49(20), 12206–12213.
- Dimic-Misic, K., Vanhatalo, K., Dahl, O., e Gane, P. (2018). Rheological properties comparison of aqueous dispersed nanocellulose derived from a novel pathway-produced microcrystalline cellulose or by conventional methods. *Applied Rheology*, 28(6), 1–15.
- Dufresne, A., Cavaille, J.-Y., & Vignon, M. (1997). Mechanical behavior of sheets prepared from sugar beet cellulose microfibrils. *Journal of Applied Polymer Science*, 64(6), 1185–1194.
- Ek, M., Gellerstedt, G., & Henriksson, G. (2009). Wood Chemistry and wood biotechnology.
- Ferreira, P. (2000). *Estudo de pasta kraft de Eucalyptus globulus: características estruturais e aptidão papeleira*. Tese de Doutorado. Universidade de Coimbra.
- Fraschini, C., Chauve, G., Le Berre, J.-F., Ellis, S., Méthot, M., O'Connor, B., e Bouchard, J. (2014). Critical discussion of light scattering and microscopy techniques for CNC particle sizing. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 29(1), 31–40
- Fukuzumi, H., Saito, T., e Isogai, A. (2013). Influence of TEMPO-oxidized cellulose nanofibril length on film properties. *Carbohydrate Polymers*, 93(1), 172–177
- Gamelas, J. A. F., Pedrosa, J., Lourenço, A. F., Mutjé, P., González, I., Chinga-Carrasco, G., Singh, G., e Ferreira, P. J. T. (2015a). On the morphology of cellulose nanofibrils obtained by TEMPO-mediated oxidation and mechanical treatment. *Micron*, 72, 28–33.
- Gamelas, J. A. F., Pedrosa, J., Lourenço, A.F., e Ferreira, P. J. (2015b). Surface properties of distinct nanofibrillated celluloses assessed by inverse gas chromatography. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 469, 36-41.
- Henriksson, M., Henriksson, G., Berglund, L. A., e Lindström, T. (2007). An environmentally friendly method for enzyme-assisted preparation of microfibrillated cellulose (MFC) nanofibers. *European Polymer Journal*, 43(8), 3434–3441.
- ICNF (2013). *Áreas dos usos do solo e das espécies florestais de Portugal continental*. 6º inventário florestal nacional.
- Iotti, M., Gregersen, Ø. W., Moe, S., e Lenes, M. (2011). Rheological Studies of Microfibrillar

- Cellulose Water Dispersions. *Journal of Polymers and the Environment*, 19(1), 137–145.
- Isogai, A., Saito, T., e Fukuzumi, H. (2011). TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. *Nanoscale*, 3(1), 71–85.
- Iwamoto, S., Nakagaito, A. N., e Yano, H. (2007). Nano-fibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites. *Applied Physics*, 89(2), 461–466.
- Kangas, H., Lahtinen, P., Sneek, A., Saariaho, A.-M., Laitinen, O., e Hellén, E. (2014). Characterization of fibrillated celluloses. A short review and evaluation of characteristics with a combination of methods. *Nordic Pulp & Paper Research*, 29(1), 129–143.
- Lasseguette, E., Roux, D., e Nishiyama, Y. (2008). Rheological properties of microfibrillar suspension of TEMPO-oxidized pulp. *Cellulose*, 15(3), 425–433.
- Lavoine, N., Desloges, I., Dufresne, A., e Bras, J. (2012). Microfibrillated cellulose - Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. *Carbohydrate Polymers*, 90(2), 735–764.
- Lavoine, N., Desloges, I., Khelifi, B., e Bras, J. (2014). Impact of different coating processes of microfibrillated cellulose on the mechanical and barrier properties of paper. *Journal of Materials Science*, 49(7), 2879–2893.
- Lourenço, A. F., Simões, R. S., Costa, A. P., Gamelas, J. A. F., e Ferreira, P. J. (2016). Papermaking trials in a pilot paper machine with a new silica coated PCC filler. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 31(2), 341–346.
- Lu, J., Askeland, P., e Drzal, L. T. (2008). Surface modification of microfibrillated cellulose for epoxy composite applications. *Polymer*, 49(5), 1285–1296.
- Luu, W., Bousfield, D., e Kettle, J. (2011). Application of Nano-Fibrillated Cellulose As a Paper Surface Treatment for Inkjet Printing. *Proc. Tech. Assoc. Pulp Pap. Pap. Symp.*, 2222–2233.
- Henriksson, M., Berglund, L., Isaksson, P., Lindström, T., e Nishino, T. (2008). Cellulose Nanopaper Structures of High Toughness. *Biomacromolecules*, 9, 1579–1585.
- Mazhari Mousavi, S. M., Afra, E., Tajvidi, M., Bousfield, D. W., e Dehghani-Firouzabadi, M. (2017). Cellulose nanofiber/carboxymethyl cellulose blends as an efficient coating to improve the structure and barrier properties of paperboard. *Cellulose*, 24(7), 3001–3014.

- Mazhari Mousavi, S. M., Afra, E., Tajvidi, M., Bousfield, D. W., e Dehghani-Firouzabadi, M. (2018). Application of cellulose nanofibril (CNF) as coating on paperboard at moderate solids content and high coating speed using blade coater. *Progress in Organic Coatings*, 122(January), 207–218.
- Nazari, B., e Bousfield, D. W. (2016). Cellulose nanofibers influence on properties and processing of paperboard coating. *Nordic Pulp & Paper Research*, 31, 511–520.
- Nechporchuk, O., Belgacem, M. N., e Bras, J. (2016a). Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances. *Industrial Crops and Products*, 93, 2–25.
- Nechporchuk, O., Belgacem, M. N., e Pignon, F. (2016b). Current Progress in Rheology of Cellulose Nanofibril Suspensions. *Biomacromolecules*, 17(7), 2311–2320.
- Nunes, T. (2014). *Produção, caracterização e aplicação de nanofibras de celulose*. Tese de Mestrado. Universidade de Coimbra.
- Pääkko, M., Ankerfors, M., Kosonen, H., Nykänen, A., Ahola, S., Österberg, M., Ruokolainen, J., Laine, J., Larsson, P.T., Ikkala, O., e Lindström, T. (2007). Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels. *Biomacromolecules*, 8(6), 1934–1941.
- Ranby, B. (1949). Aqueous colloidal solutions of cellulose micelles. *Acta Chem. Scand.*, 3, 649–650.
- Ridgway, C. J., e Gane, P. A. C. (2012). Constructing NFC-pigment composite surface treatment for enhanced paper stiffness and surface properties. *Cellulose*, 19(2), 547–560.
- Saito, T., e 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(5), 1983–1989.
- Saito, T., Kimura, S., Nishiyama, Y., e Isogai, A. (2007). Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules*, 8(8), 2485–2491.



- Silva, T. (2015). *Aplicação de nanoceluloses no tratamento de superfície de papéis de impressão e escrita*. Tese de Mestrado. Universidade de Coimbra.
- Siqueira, G., Bras, J., e Dufresne, A. (2010). Cellulosic bionanocomposites: A review of preparation, properties and applications. *Polymer*, 2(4), 728–765.
- Spence, K. L., Habibi, Y., Rojas, O. J., Pawlak, J. J., e Venditti, R. A. (2010a). The effect of chemical composition on microfibrillar cellulose films from wood pulps: Mechanical processing and physical properties. *Bioresource Technology*, 101(15), 5961–5968.
- Spence, K. L., Venditti, R. A., Rojas, O. J., Habibi, Y., e Pawlak, J. J. (2010b). The effect of chemical composition on microfibrillar cellulose films from wood pulps: Water interactions and physical properties for packaging applications. *Cellulose*, 17(4), 835–848.
- Spence, K. L., Venditti, R. A., Rojas, O. J., Habibi, Y., e Pawlak, J. J. (2011). A comparative study of energy consumption and physical properties of microfibrillated cellulose produced by different processing methods. *Cellulose*, 18(4), 1097–1111.
- Syverud, K., e Stenius, P. (2009). Strength and barrier properties of MFC films. *Cellulose*, 16(1), 75–85.
- Taipale, T., Österberg, M., Nykänen, A., Ruokolainen, J., e Laine, J. (2010). Effect of microfibrillated cellulose and fines on the drainage of kraft pulp suspension and paper strength. *Cellulose*, 17(5), 1005–1020.
- Tarrés, Q., Delgado-Aguilar, M., Pèlach, M. A., González, I., Boufi, S., e Mutjé, P. (2016a). Remarkable increase of paper strength by combining enzymatic cellulose nanofibers in bulk and TEMPO-oxidized nanofibers as coating. *Cellulose*, 23(6), 3939–3950.
- Tarrés, Q., Sagner, E., Pèlach, M. A., Alcalà, M., Delgado-Aguilar, M., e Mutjé, P. (2016b). The feasibility of incorporating cellulose micro/nanofibers in papermaking processes: the relevance of enzymatic hydrolysis. *Cellulose*, 23(2), 1433–1445.
- Tejado, A., Alam, M. N., Antal, M., Yang, H., e van de Ven, T. G. M. (2012). Energy requirements for the disintegration of cellulose fibers into cellulose nanofibers. *Cellulose*, 19(3), 831–842.
- Tonoli, G. H. D., Teixeira, E. M., Corrêa, A. C., Marconcini, J. M., Caixeta, L. A., Pereira-Da-

- Silva, M. A., e Mattoso, L. H. C. (2012). Cellulose micro/nanofibres from Eucalyptus kraft pulp: Preparation and properties. *Carbohydrate Polymers*, 89(1), 80–88.
- Turbak, A. F., Snyder, F. W., e Sandberg, K. R. (1983). Micro-fibrillated cellulose, a new cellulose product: properties, uses, and commercial potential. *J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym. Symp.*, 37, 815–827.
- Vartiainen, J., Pöhler, T., Sirola, K., Pylkkänen, L., Alenius, H., Hokkinen, J., Tapper, U., Lahtinen, P., Kapanen, A., Putkisto, K., Hiekkataipale, P., Eronen, P., Ruokolainen, J., e Laukkanen, A. (2011). Health and environmental safety aspects of friction grinding and spray drying of microfibrillated cellulose. *Cellulose*, 18(3), 775–786.
- Wagberg, L., Decher, G., Norgren, M., Lindstrom, T., Ankerfors, M., e Axnas, K. (2008). The build-up of polyelectrolyte multilayers of microfibrillated cellulose and cationic polyelectrolytes. *Langmuir*, 24, 784–795.
- Wang, Q. Q., Zhu, J. Y., Gleisner, R., Kuster, T. A., Baxa, U., e McNeil, S. E. (2012). Morphological development of cellulose fibrils of a bleached eucalyptus pulp by mechanical fibrillation. *Cellulose*, 19(5), 1631–1643.
- Zimmermann, T., Bordeanu, N., e Strub, E. (2010). Properties of nanofibrillated cellulose from different raw materials and its reinforcement potential. *Carbohydrate Polymers*, 79(4), 1086–1093.

## 7 Anexos

### Anexo 1 - Revestimentos

Revesti mento	Design.	Cons. CNF/ %	Barra	Pick up/ g/m2	Gurley/ s/100mL	GMTI/ N.m/g	Rug./ mL/min	Ceras Dennison
Papel Base	B	-	-	-	-	30,7	420	10
Amido	Am1	-	Lisa	2,00	16,2	31,5	276	14
Amido+ CMC	Am2	-	Lisa	2,96	37,0	31,7	350	16
MEC	M1.1	0,50	Lisa	0,00	6,90	-	-	-
				0,36	6,70	-	-	-
	M1.2	1,08	Lisa	0,44	7,20	-	-	-
				0,42	8,40	30,2	314	10
	M1.3	1,08	Rugosa	0,50	9,00	30,6	327	10
				0,54	11,3	30,8	370	10
MEC+ CMC	M2.1	1,08	Rugosa	1,34	9,27	32	344	-
				1,74	11,9	32,5	381	-
				1,43	9,20	31,8	368	-
	M2.2	2,10	Rugosa	2,18	17,4	32,8	274	12
				2,52	26,0	33,5	252	12
				2,38	18,3	32,8	258	12
MEC+ CMC+ Amido	M3.1	2,10	Lisa	3,70	40,0	32,5	227	16
				3,43	24,4	32,0	263	16
				3,57	36,8	31,5	232	16
ENZ	E1.1	0,50	Lisa	0,00	7,10	-	-	-
				0,10	6,90	-	-	-
	E1.2	1,05	Lisa	0,10	7,20	-	-	-
				0,41	12,4	29,0	420	10
	E1.3	1,05	Rugosa	0,52	13,6	29,1	374	10
				0,37	8,40	29,8	402	10
ENZ+ CMC	E2.1	1,05	Rugosa	1,27	12,3	30,8	358	-
				1,43	13,1	31,5	430	-
				1,65	17,9	31,4	371	-
	E2.2	2,10	Rugosa	2,98	214	31,7	418	12
				3,32	327	31,7	439	12
				3,15	226	32,3	393	12
ENZ+ CMC+ Amido	E3.1	2,10	Lisa	2,14	73,0	30,0	239	16
				1,94	67,0	30,5	262	16
				2,21	92,0	30,5	235	16
TEMPO	T1.1	0,20	Lisa	0,00	8,80	-	-	-
				0,10	27,4	-	-	-
	T1.2	0,50	Lisa	0,10	33,1	-	-	-

TEMPO	T1.3	0,50	Rugosa	0,23	112	30,2	226	8
				0,24	147	30,6	308	8
				0,41	142	30,5	288	8
TEMPO+ CMC	T2.1	0,89	Rugosa	2,27	290	31,0	320	-
				1,74	227	31,1	314	-
				1,95	260	31,3	301	-
	T2.2	1,30	Rugosa	2,27	>	32,8	264	12
				2,10	>	32,2	319	12
				2,45	>	32,4	312	12
TEMPO+ CMC+ Amido	T3.1	1,30	Lisa	4,20	>	33,4	247	20
				4,70	>	34,1	260	20
				4,50	>	33,6	250	20
	T3.2	1,77	Lisa	2,98	132	30,3	265	-
				2,80	72,0	29,9	279	-