

Relação entre propriedades de papéis revestidos e reologia da tinta de revestimento

Relationship between coated paper properties and rheology of the coating color

Autores/Authors*: Conceição, S.²
Santos, N. F.¹
Velho, J.²
J. Ferreira³

Palavras-chave: Carbonato de cálcio, carboximetilcelulose, propriedades do papel, reologia, revestimento

Keywords: carboxymethyl cellulose, calcium carbonate, coating, paper properties, rheology

RESUMO

Foi estudada a influência do peso molecular e da concentração de carboximetilcelulose (CMC) e de pigmento sobre a reologia e o desempenho, em termos de revestimento, de tintas à base de carbonato de cálcio natural/látex/CMC. Foram realizadas medições reológicas com viscoelasticidade a baixas taxas de deformação. Medições laboratoriais mostraram o efeito do peso molecular e da concentração de CMC, bem como da concentração de pigmento, sobre a reologia da tinta de revestimento e sobre as propriedades do papel revestido. Foram avaliadas as seguintes propriedades do papel: volume da folha, aspereza Bendtsen, coeficiente de dispersão da luz, brilho da folha, brilho da impressão e delta (diferença) do brilho. Estes dados foram analisados em comparação com resultados reológicos, tendo sido estabelecidas relações entre características reológicas de tintas de revestimento e propriedades de papéis revestidos. A conclusão principal é que ligantes à base de CMC adicionados a formulações de revestimento de papel desempenham diferentes funções em termos de reologia das tintas de revestimento, bem como nas propriedades do papel revestido, dependendo da interação entre o comprimento da cadeia polimérica (peso molecular, M_w), a quantidade adicionada e a concentração de pigmento.

ABSTRACT

The influence of the molecular weight and concentrations of CMC and pigment on rheology and coating performance of ground calcium carbonate/latex/CMC colors has been studied. Rheological measurements were made with viscoelasticity at low deformation rates. Laboratory measurements showed the effect of the molecular weight and concentration of CMC as well as pigment concentration on rheology of the coating color and on the properties of the coated paper. The following paper properties were evaluated: sheet bulk, Bendtsen roughness, light scattering coefficient, sheet gloss, print gloss and delta gloss. These data were analysed compared to rheological results. Relationships between rheological characteristics of coating colors and coated paper properties were established. The main conclusion is that CMC binders added to paper coating formulations play different roles in terms of rheology of the coating colors, as well as in the properties of the coated papers, depending on the interaction between the polymeric chain length (molecular weight, M_w), the added amount, and the pigment concentration.

*Referências dos Autores / Authors' references:

- 1 - Departamento de Engenharia Química e Ambiental, Instituto Politécnico de Tomar, 2300 Tomar, Portugal - naterciasantos@ipt.pt
Department of Chemical and Environmental Engineering, Polytechnic Institute of Tomar, 2300 Tomar, Portugal - naterciasantos@ipt.pt
- 2 - Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal - javelho@ua.pt
Department of Geosciences, University of Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal - javelho@ua.pt
- 3 - Departamento de Engenharia de Cerâmica e Vidro, Universidade de Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal - jmf@cv.ua.pt
Department of Ceramics and Glass Engineering, University of Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal - jmf@cv.ua.pt

Autor correspondente/Corresponding author: Velho, J. - E-mail: javelho@ua.pt

INTRODUÇÃO

Polímeros de carboximetilcelulose (CMC) são espessantes muito comuns. Ao serem dispersos em água, devido à presença de grupos aniônicos carboximetila, imobilizam moléculas de água, proporcionando capacidade de espessamento muito significativa. Na indústria papelreira, CMC é aplicado como coligante a fim de controlar a reologia e o desaguamento da tinta de revestimento. Vários estudos analisaram diferentes aspectos de CMCs, principalmente no que se refere à sua influência sobre a reologia, a saber: (Davis, 1987; Engstrom e Rigdahl, 1989, 1991; Sandas e Salminen, 1991; Fadat, 1993; Page *et al.*, 2002; Backfolk *et al.*, 2002).

Em geral, os estudos, em sua maioria, foram realizados mediante a utilização de CMCs de baixo peso molecular e conforme processo de revestimento industrial, mas é sabido que a quantidade de CMC necessária para atingir certo valor de viscosidade é habitualmente mais elevada quando é usada CMC de baixo peso molecular. Um dos motivos principais dessa situação é a dificuldade de as tintas de revestimento resistirem a forças de cisalhamento quando essas tintas estão sendo recirculadas no coater. Em geral, os pesos moleculares de CMCs usadas em revestimento de papel variam na faixa de 30.000 a 60.000 g.mol⁻¹, e em tais situações a eficiência de espessamento é uma função do comprimento da cadeia do polímero celulósico e do grau de substituição dos grupos hidroxila por grupos carboximetila.

Devido ao fato de haver interesse contínuo em compreender a maneira pela qual modificadores reológicos interagem com pigmentos e como este fato exerce influência sobre propriedades de papéis revestidos, este estudo pretende ser uma contribuição no sentido de serem encontrados meios ou obtidas indicações para um melhor desempenho do papel.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizadas duas qualidades de CMC com pesos moleculares diferentes (CMC35, $M_w=35.000$ g.mol⁻¹ e CMC250, $M_w=250.000$ g.mol⁻¹), adicionadas separadamente em quantidades totais de 0,1% em peso e 0,2% em peso em relação à massa seca de pigmento. Uma formulação da tinta de revestimento sem CMC também foi estudada, com o intuito de ser a formulação de referência. Um carbonato de cálcio natural (GCC) de alta pureza (> 99,5% em peso) produzido pela Mineraria Sacilese, da Itália, foi o pigmento usado no presente estudo, tendo tamanho médio das partículas (d_{50}) de 1,8 μ m (**Tabela 1**). Os teores de sólidos foram mantidos em três níveis, a saber: 30%, 40% e 50% em volume ou 54%, 64% e 73% em peso, respectivamente. As suspensões foram preparadas adicionando-se, primeiramente, 0,7% em peso de agente de dispersão - um policarbonato de amônio (Targon 1128, KK Ladenburg, Alemanha) - a

INTRODUCTION

Carboxymethyl cellulose (CMC) polymers are very common thickeners. When dispersed in water, due to the presence of anionic carboxymethyl groups, they immobilize water molecules giving a very significant thickening ability. In paper industry, CMC is applied as cobinder in order to control rheology and dewatering of the coating color. Several studies analyzed different CMCs aspects, especially about their influence on rheology, namely: (Davis, 1987; Engstrom and Rigdahl, 1989, 1991; Sandas and Salminen, 1991; Fadat, 1993; Page et al., 2002; Backfolk et al., 2002).

In general, most of the studies have been carried out using CMC of low molecular weights, following the industrial coating process, but it is known that the amount of CMC required to attain a certain viscosity value is usually higher when a low molecular weight CMC is used. One of the main reasons for this situation is the difficulty of the coating colors to resist shearing forces as the colors are recirculating on a coater. In general, the molecular weights of CMCs used in paper coating vary in range from 30,000 to 60,000 g.mol⁻¹ and under these situations the thickening efficiency is a function of the chain length of the cellulosic polymer and of the substitution degree of hydroxyl groups by carboxymethyl groups.

Due to the fact that there is a continuous interest in understanding how rheological modifiers interact with pigments and how this fact influence coated paper properties, this study intends to be a contribution in terms of finding paths or clues for a better paper performance.

MATERIALS AND METHODS

*Two CMC grades with different molecular weights were used (CMC35, $M_w=35,000$ g.mol⁻¹ and CMC250, $M_w=250,000$ g.mol⁻¹), being added separately in total amounts of 0.1-wt.% and 0.2-wt.% relative to dry mass of pigment. A coating color formulation without CMC was also studied for the purpose to be the reference formulation. A high purity (> 99.5-wt.%) ground calcium carbonate (GCC) produced by Mineraria Sacilese, Italy, was the pigment used in the present study with an average particle size (d_{50}) of 1.8 μ m (**table 1**). The solid contents were held at three levels, 30%, 40% and 50% in volume, respectively, 54%, 64% and 73% in weight. The suspensions were prepared by first adding 0.7-wt.% of the dispersing agent, an ammonium polycarbonate (Targon 1128, KK Ladenburg, Germany) to distilled water (Tari and Fer-*

Tabela 1 - Lista de papéis analisados / Table 1 - List of papers analyzed

Concentração de pigmento <i>Pigment concentration</i>	Sem CMC <i>Without CMC</i>	CMC-35		CMC-250	
		0,1% em peso <i>0.1-wt%</i>	0,2% em peso <i>0.2-wt%</i>	0,1% em peso <i>0.1-wt%</i>	0,2% em peso <i>0.2-wt%</i>
GCC-30% em vol. / <i>GCC-30-vol.%</i>	✓	✓	✓	✓	✓
GCC-40% em vol. / <i>GCC-40-vol.%</i>	✓	✓	✓	✓	✓
GCC-50% em vol. / <i>GCC-50-vol.%</i>	✓	✓	✓	✓	✓

água destilada (Tari e Ferreira, 1998). Todas as formulações das tintas de revestimento se basearam em GCC, a que foram adicionadas 10 partes (base peso) de látex de estireno-butadieno carboxilado e 1 parte de acrosol.

Foram realizadas medições reológicas a uma temperatura rigorosamente controlada de 20°C, mediante utilização de um reômetro de tensão rotacional controlada (Carrimed 500 CSL, Reino Unido). A configuração de medição foi um cilindro coaxial concêntrico, tendo sido realizadas medições por varredura de tensões e de cisalhamento em estágios múltiplos (10 pontos, máx. tempo de equilíbrio de 1 min), na faixa de taxas de cisalhamento de cerca de 0,1 s⁻¹ a cerca de 1200-1300 s⁻¹. Antes de ser iniciada uma medição foi realizado pré-cisalhamento a alta taxa de cisalhamento por 1 min, seguido de 2 min de repouso a fim de transmitir o mesmo histórico reológico a toda a suspensão que estava sendo testada.

As tintas de revestimento foram aplicadas sobre um papel-base com gramatura de 100 g/m², sendo de 8 g/m² o revestimento objetivado para um dos lados do papel-base, e calandrado. Para realizar o revestimento do papel foi utilizada a máquina de revestimento Endupap-Universal. As propriedades do papel foram testadas conforme procedimentos TAPPI e ISO, tendo sido avaliadas as seguintes propriedades: volume da folha, aspereza Bendtsen, dispersão da luz, brilho da folha, brilho da impressão e delta do brilho.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Reologia

As Figuras 1 e 2 apresentam as curvas de fluxo das tintas de revestimento para os dois níveis de concentração de CMC. Na faixa de taxas de cisalhamento de 0,1 a cerca de 1000-1200 s⁻¹, todas as tintas estudadas apresentam apro-

reia, 1998). The coating colors formulations were all based on GCC to which 10 parts (on a weight basis) of carboxylated styrene-butadiene latex and 1 part of acrosol were added.

Rheological measurements were performed at a strictly controlled temperature of 20°C using a rotational stress controlled rheometer (Carrimed 500 CSL, UK). The measuring configuration was a concentric coaxial cylinder and stress sweep and multi-step shear measurements (10 points, max. equilibrium time of 1 min) in shear rates range from about 0.1 s⁻¹ up to about 1200-1300 s⁻¹ were carried out. Before starting a measurement, pre-shearing was performed at high shear rate for 1 min followed by a rest of 2 min in order to transmit the same rheological historical to the whole suspension being tested.

The coating colors were coated on a base paper having a grammage of 100 g/m² and the coat weight aim for one side of the base paper was 8 g/m², and calendered. The Endupap-Universal Coating Machine was used to perform paper coating. The paper properties were tested according to the TAPPI and ISO procedures and the following properties were evaluated: sheet bulk, Bendtsen method, light scattering, sheet gloss, print gloss and delta gloss.

RESULTS AND DISCUSSION

Rheology

Figures 1 and 2 show the flow curves of the coating colors for the two CMC concentration levels. In the shear rate range from 0.1 to about 1000-1200 s⁻¹ all studied colors show approximate Bingham plastic

ximadamente o comportamento plástico Bingham, tendo valores aparentes de escoamento extrapolados. O limite de escoamento reflete a energia necessária para fazer as tintas fluírem, sendo influenciadas pelas estruturas das tintas em repouso. É reproduzida a estrutura de um revestimento, significando que à medida que a força de atração da rede aumenta, também aumenta a força de escoamento. Essa estrutura de rede se deve às interações entre as partículas de carbonato de cálcio, aditivos de processamento e água.

behavior having apparent extrapolated yield stress values. The yield stress reflects the energy that is required to get the colors into flow being affected by the structures in the colors at rest. It reflects the structure of a coating, meaning that as the strength of the attractive network increases, the yield stress also increases. This network structure is due to the interactions between calcium carbonate particles, processing additives and water.

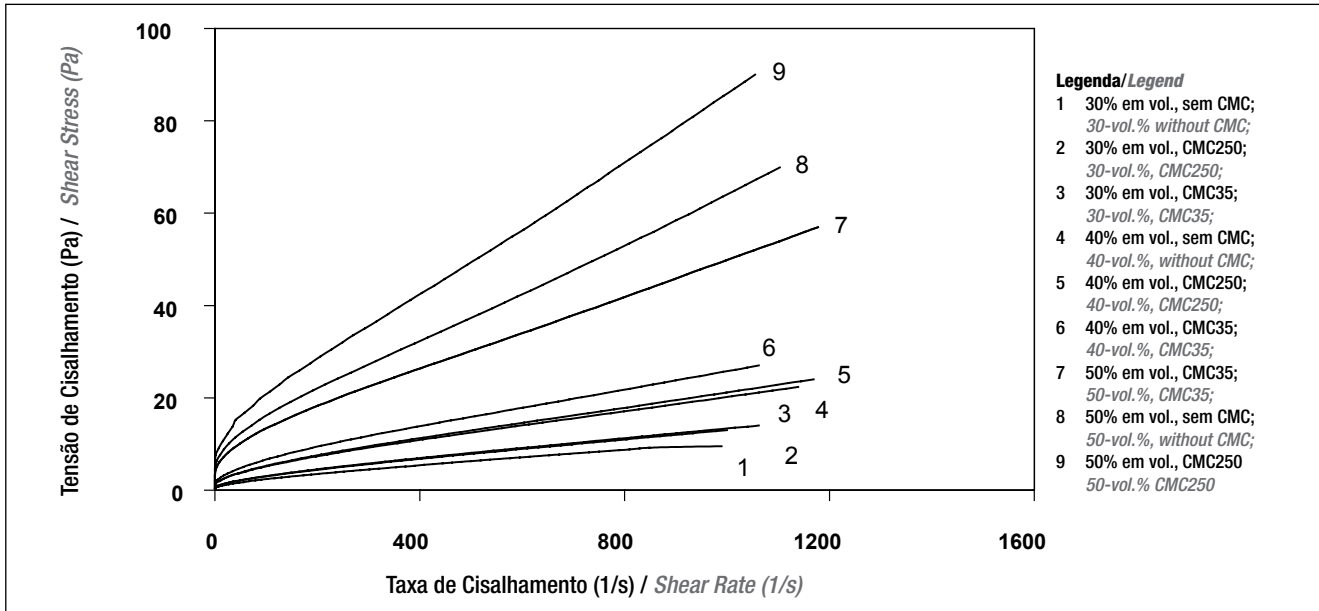


Figura 1. Efeitos da carga de sólidos e do peso molecular de CMC (para uma quantidade adicionada total de 0,1% em peso) sobre as curvas de fluxo das suspensões de CaCO_3 / **Figure 1.** Effects of solids load and of molecular weight of CMC (for a total added amount of 0.1-wt.%) on the flow curves of CaCO_3 suspensions

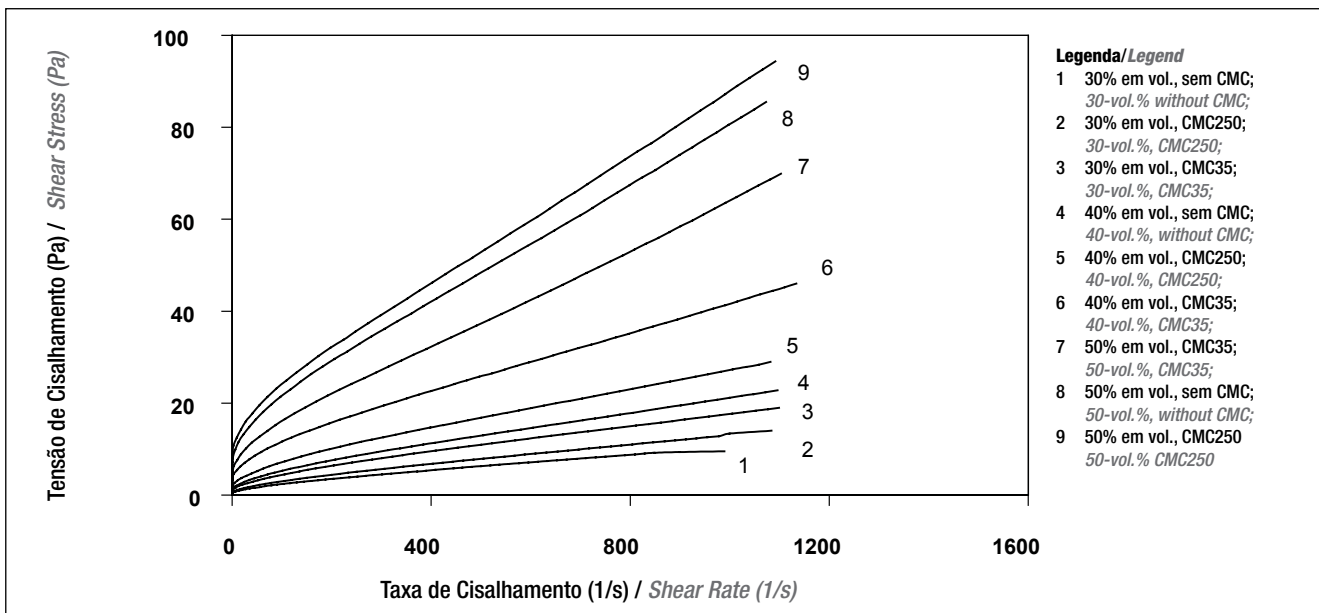


Figura 2. Efeitos da carga de sólidos e do peso molecular de CMC (para uma quantidade adicionada total de 0,2% em peso) sobre as curvas de fluxo das suspensões de CaCO_3 / **Figure 2.** Effects of solids load and of molecular weight of CMC (for a total added amount of 0.2-wt.%) on the flow curves of CaCO_3 suspensions

Pode-se constatar que os valores de tensão de cisalhamento necessários para deformar as amostras crescem significativamente com o aumento da fração de sólidos. Com determinada carga de sólidos as curvas de fluxo são também afetadas pelo peso molecular (M_w) e pela quantidade total de CMC adicionada, mas de maneira menos direta. Esses aditivos parecem desempenhar duas funções diferentes, o de espessantes e o de defloculantes, dependendo a predominância de uma ou de outra função da interação entre M_w , quantidade adicionada e fração de sólidos. A função de espessamento parece prevalecer com as duas cargas de sólidos mais baixas (30% e 40% em volume), sendo surpreendentemente mais intenso ao se tratar da CMC35, de M_w inferior.

Todavia, a sequência das curvas de fluxo se altera completamente quando o sistema fica mais carregado (50% em volume de sólidos). A suspensão sem CMC oferece mais resistência ao fluxo do que a com CMC35, que atua como defloculante, enquanto o efeito de espessamento parece ser determinado pela CMC250, de M_w superior. Este cenário se altera significativamente quando a quantidade total de CMC adicionada aumenta para 0,2% em peso, com o que se observa efeito de espessamento mais intenso para a CMC35, de M_w mais baixo, seguida pela CMC250, de M_w mais alto.

As Figuras 3 e 4 apresentam as curvas de viscosidade constante das tintas de revestimento em função da taxa de cisalhamento. Todas as curvas exibem comportamentos de redução de cisalhamento na faixa de taxas de cisalhamento mais baixas (até cerca de 200 s^{-1}), seguindo-se platôs quase newtonianos. Tais comportamentos são

It can be seen that the shear stress values required to deform the samples significantly increase with enhancement of solids volume fraction. At a given solids loading, the flow curves are also affected by the molecular weight (M_w) and the total added amount of CMC, but in a less straight way. These additives seem to play two different roles, as thickeners and as deflocculants, the predominance of one or the other role depends on interacting among M_w , added amount and solids volume fraction. The thickening role seems to prevail at the two lower solids loadings (30% and 40% in volume), being surprisingly stronger for the lower M_w CMC35.

The sequence of the flow curves is, however, completely changed when the system becomes more crowded (50% volume solids). The suspension without CMC offers more resistance to flow than the one with CMC35, which acts as deflocculant, while the thickening effect seems to be determined by the higher M_w CMC250. This picture significantly changes with increasing the total amount of added CMC to 0.2% in weight at which the stronger thickening effect is observed for the lower M_w CMC35, followed by the higher M_w CMC250.

Figures 3 and 4 show the steady viscosity curves of the coating colors as a function of shear rate. All the curves exhibit shear-thinning behaviors at the lower shear rate range (up to about 200 s^{-1}) followed by near Newtonian plateaus. Such behaviors are typical of suspensions containing polymeric

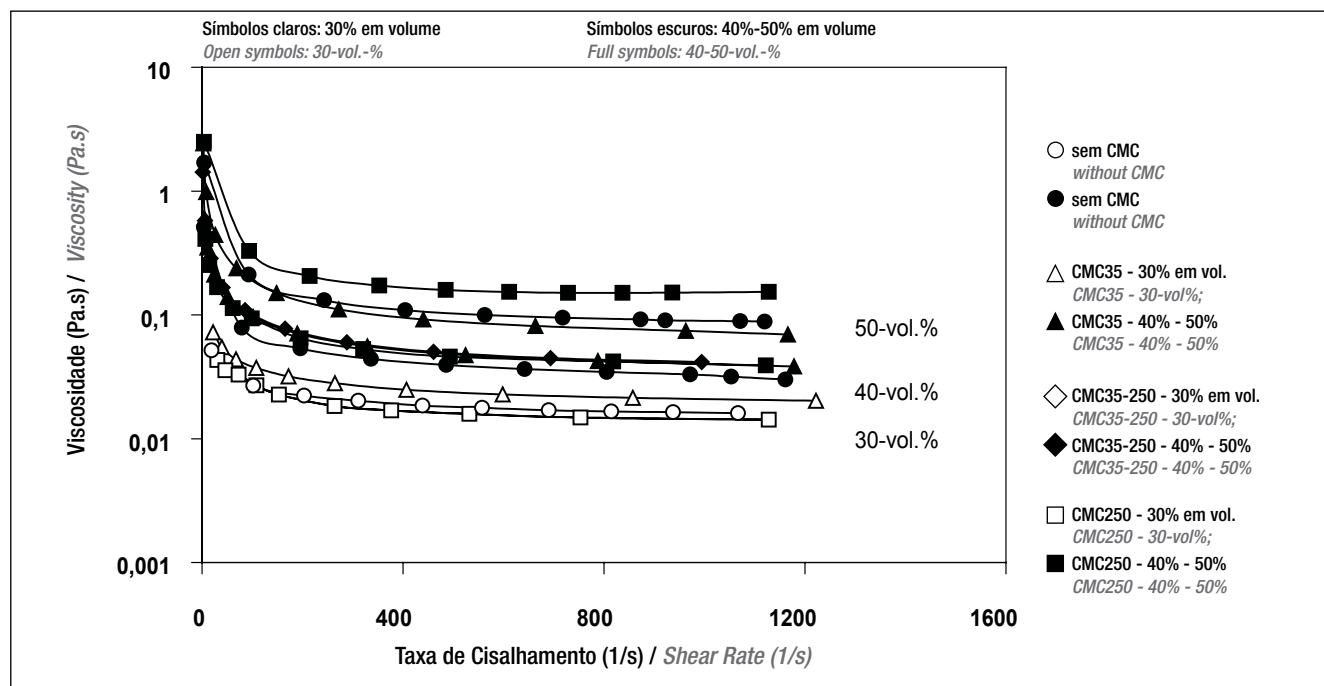


Figura 3. Efeitos da carga de sólidos e do peso molecular de CMC (para uma quantidade adicionada total de 0,1% em peso) sobre as curvas de viscosidade constante das suspensões de CaCO_3 , na presença de 10% em peso de látex + 1% em peso de acrosol / **Figure 3.** Effects of solids load and of molecular weight of CMC (for a total added amount of 0.1-wt.%) on the steady shear viscosity curves of CaCO_3 suspensions in the presence of 10-wt.% latex + 1-wt.% acrosol

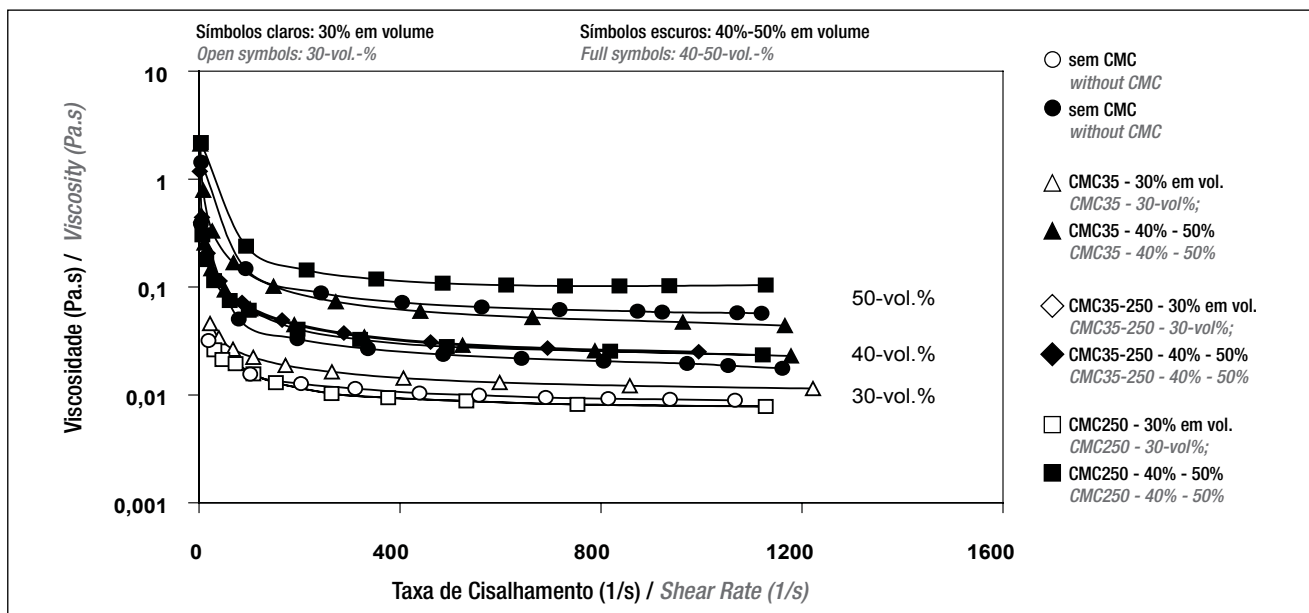


Figura 4. Efeitos da carga de sólidos e do peso molecular de CMC (para uma quantidade adicionada total de 0,2% em peso) sobre as curvas de viscosidade constante das suspensões de CaCO_3 , na presença de 10% em peso de látex + 1% em peso de acrosol / **Figure 4.** Effects of solids load and of molecular weight of CMC (for a total added amount of 0.2-wt.%) on the steady shear viscosity curves of CaCO_3 suspensions in the presence of 10-wt.% latex + 1-wt.% acrosol

típicos de suspensões que contêm ligante polimérico/agentes de espessamento que ajudam a formar uma estrutura reticular fraca, que é gradualmente rompida sob as tensões de cisalhamento aplicadas e alinha as partículas no sentido do fluxo. As sequências das curvas são essencialmente as mesmas já observadas nas Figuras 1 e 2, respectivamente.

A adsorção de cadeias poliméricas com algum solvente associado na superfície de partículas de GCC resultaria em aumento do seu volume efetivo, Φ_{eff} que pode ser qualitativamente definido como (Lehtinen, 1998):

$$\Phi_{\text{eff}} = V_{\text{sólido}} + V_{\text{polimero}} + V_{\text{solvente}} \quad (1)$$

Supondo-se que todas as espécies adsorvidas formem uma camada de espessura t ao redor de uma partícula esférica de diâmetro d , o volume efetivo da partícula seria expresso por (Lehtinen, 1998):

$$\varphi_{\text{eff}} = \left(1 + \frac{t}{d}\right)^3 \quad (2)$$

Desta maneira, camadas adsorvidas mais espessas resultariam em aumento mais significativo do tamanho aparente das partículas dispersas, isto é, em fração efetiva maior do volume de sólidos. Parece razoável conceber que as cadeias poliméricas de CMC poderiam formar diferentes configurações na adsorção sobre a superfície das partículas de GCC, conforme esboçado na Figura 5.

binder/thickening agents that help forming a weak network structure, which is gradually disrupted under the applied shear stress field and aligns the particles along the flow direction. The sequences of the curves are essentially the same already observed in Figures 1 and 2, respectively.

Adsorption of polymeric chains with some associated solvent at the surface of GCC particles would result in an increase of their effective volume, Φ_{eff} which can be qualitatively defined as (Lehtinen, 1998):

$$\Phi_{\text{eff}} = V_{\text{solid}} + V_{\text{polymer}} + V_{\text{solvent}} \quad (1)$$

Assuming that all of the adsorbed species form a layer of thickness t , around a spherical particle of diameter d , the effective volume of the particle would be expressed by (Lehtinen, 1998):

$$\varphi_{\text{eff}} = \left(1 + \frac{t}{d}\right)^3 \quad (2)$$

Thus, thicker adsorbed layers would result in a more significant increase of the apparent size of the dispersed particles, i.e. in a higher effective solids volume fraction. It seems reasonable to conceive that the polymeric CMC chains might form different configurations on adsorbing onto the GCC particles' surface as sketched in Figure 5.

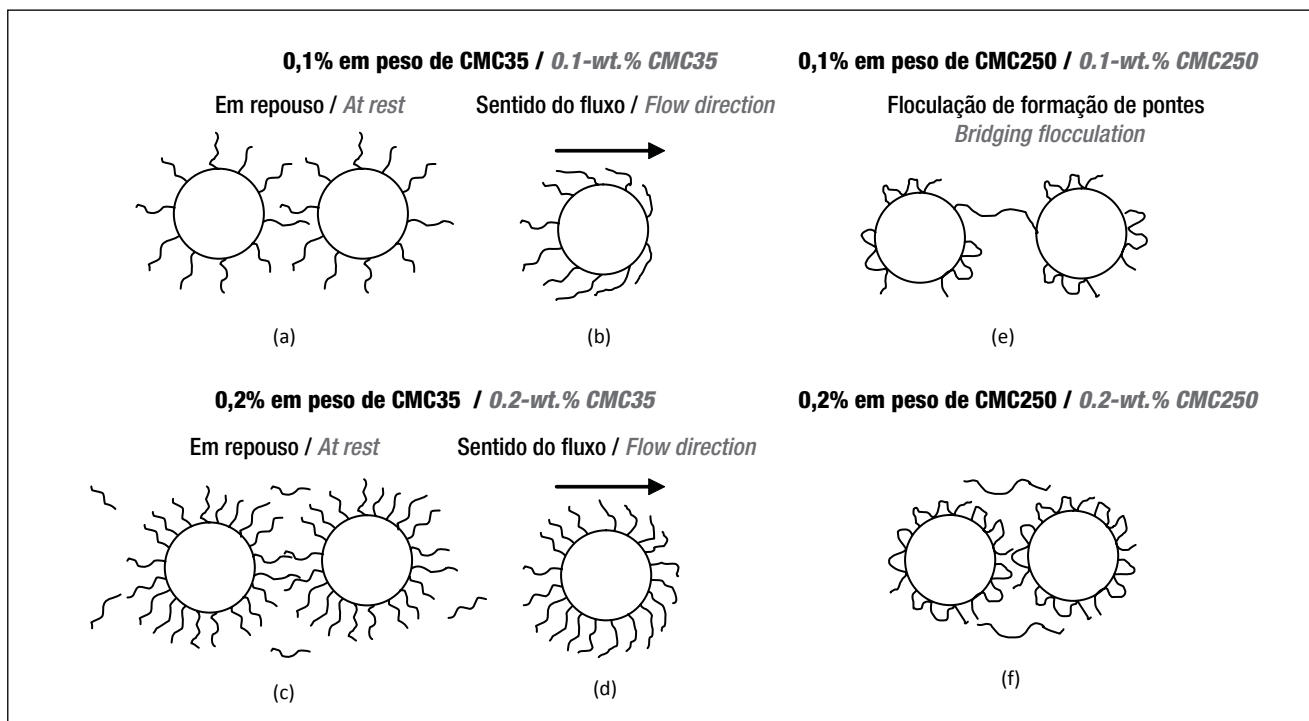


Figura 5. Modelos propostos para adsorção e conformação dos diferentes ligantes de CMC sobre a superfície das partículas de GCC
Figure 5. proposed models for adsorption and conformation of the different CMC binders onto the particles' surface of GCC

Uma conformação de aspecto mais aerado seria de se esperar para a CMC35 de baixo M_w (Figura 5a-d), enquanto as cadeias mais longas de CMC250 provavelmente adsorveriam através de diversos segmentos a formarem laços e caudas menos estendidas para a solução (Figura 5e-f). A solvência da água em relação a CMCs melhora à medida que o M_w se reduz. A espessura das camadas adsorvidas, a afinidade relativa das espécies adsorventes em relação à superfície, a sua solvência nos meios e a quantidade adsorvida estão, todas elas, estreitamente interrelacionadas (Järnström e Stenius 1990; Young e Fu, 1991; Ferreira, 1992; Sigmund, Bell e Bergström, 2000; Sawyer e Reed, 2001).

A Figura 5a prediz que Φ_{eff} seria maior no caso de cadeias de CMC35 mais prolongadas. Com 0,1% em peso de CMC35 as cadeias poliméricas poderiam curvar e se alinhar parcialmente no sentido do fluxo (Figura 5b). Isso explicaria por que esse ligante resulta num efeito de espessamento mais acentuado com as duas concentrações de sólidos mais baixas, em que a distância média entre partículas é maior. Quando as partículas têm de se aproximar até distâncias mais curtas (50% em vol.), tal configuração polimérica também exerceria algum impedimento estérico no caso da concentração polimérica mais baixa, aumentando, desta forma, a capacidade de fluxo da suspensão, conforme se observou. Um aumento da quantidade de CMC para 0,2% em peso resultaria em grau mais elevado de cobertura

A more airy-like conformation would be expected for the low M_w CMC35 (Figure 5a-d), while the longer CMC250 chains would probably adsorb through several segments forming loops and tails less extended to the solution (Figure 5e-f). The solvency of the water towards CMCs is improved as the M_w decreases. The thickness of the adsorbed layers, the relative affinity of the adsorbing species to the surface, their solvency in the media and the adsorbed amount are all strongly interrelated (Järnström and Stenius 1990; Young and Fu, 1991; Ferreira, 1992; Sigmund, Bell and Bergström, 2000; Sawyer and Reed, 2001).

Figure 5a predicts that Φ_{eff} would be larger in the case of more extended CMC35 chains. At 0.1% in weight CMC35, the polymeric chains might be able to bend and partially align according to the flow direction (Figure 5b). This would explain why this binder confers a more accentuated thickening effect at the two lower solids concentrations, where the average distance between particles is larger. When particles have to approach to closer distances (50% in volume), such polymer configuration would also exert some steric hindrance at the lower polymer concentration, thus enhancing the flowing ability of the suspension, as observed. Increasing the amount of CMC to 0.2% in weight would lead to a higher

superficial e em camada adsorvida mais densa (Figura 5c). Sob essas condições, a possibilidade de algumas cadeias poliméricas permanecerem na solução, aumentando a viscosidade da fase líquida, não pode ser descartada. As cadeias poliméricas adsorvidas teriam menos liberdade de se alinhar ao longo das linhas de fluxo. Portanto, seriam necessários valores de tensão mais altos para o fluxo se iniciar (limite de escoamento) e para deformar continuamente o sistema na presença de 0,2% em peso de CMC35, conforme se observou.

Uma vez que o tamanho efetivo previsto das partículas será menor no caso de CMC250, e o grau de formação de pontes entre partículas será baixo no caso das frações de volumes de sólidos mais baixos em que a distância média entre partículas é grande, é de se esperar uma menor resistência ao fluxo, conforme se observou. No caso da concentração mais alta de sólidos (50% em vol.), as partículas têm de se aproximar mais entre si do que nas situações anteriores, de modo que as cadeias poliméricas mais longas da CMC250 possam adsorver na superfície de diferentes partículas vizinhas, principalmente com um baixo grau de cobertura superficial (0,1% em peso de CMC250), promovendo, deste modo, floculação de formação de pontes (Figura 5e), que parece ser o fator predominantemente responsável pelo efeito de espessamento mais pronunciado, observado ao se adicionar 0,1% em peso de CMCs. O aumento da quantidade de CMC250 para 0,2% em peso ampliará a cobertura superficial e reduzirá a probabilidade de adsorção de uma cadeia polimérica em mais de uma partícula e, portanto, a tendência no sentido de floculação de formação de pontes. Mais uma vez, a possibilidade de algumas cadeias poliméricas permanecerem na solução intensificando a viscosidade da fase líquida, não pode ser descartada (Figura 5f). Isto explica por que, no caso de 0,2% em peso de CMC, a CMC250 de M_w mais alto confere um caráter de cisalhamento espessante menos pronunciado, em comparação com a CMC35, de M_w mais baixo.

PROPRIEDADES DO PAPEL

Volume da folha: Os resultados, em termos de volume da folha, são apresentados na **Tabela 2**. A concentração de sólidos exerce grande influência no volume da folha. Apesar da elevada capacidade de compactação das partículas de GCC, a presença de um número crescente de partículas na tinta de revestimento é responsável por aumento da espessura da camada de revestimento. Mas essa influência não é a mesma para todas as formulações, pois depende de outros fatores relevantes, tais como a quantidade e o M_w de ligantes de CMC. Por exemplo, para as formulações de 0,1% em peso de CMC35 e 0,2% em peso de CMC250, as folhas de papel são volumosas em todos os níveis de concentração de pigmento. O melhor resultado é obtido com a formulação de 0,2% em peso de CMC35, com todas as concentrações de pigmento.

degree of surface coverage and a denser adsorbed layer (Figure 5c). Under these conditions, the possibility for some polymeric chains to remain in the solution cannot be discarded, enhancing the viscosity of the liquid phase. The adsorbed polymeric chains would have less freedom to align along the flow lines. Therefore, higher stress values would be required for the flow to start (yield stress) and to continuously deform the system in the presence of CMC35-0.2% in weight, as observed.

Since the predicted effective size of particles will be smaller in the case of CMC250, and the extent of particle bridging will be low at the lower solids volume fractions, where the average distance among particles is large, one should expect a lower resistance to flow, as observed. At the higher solids concentration (50% in volume), particles have to approach each other closer than in the previous situations, so that the longer polymeric chains of the CMC250 might adsorb at the surface of different neighboring particles, especially under a low degree of surface coverage (0.1% in weight CMC250), thus promoting bridging flocculation (Figure 5e), which seems to be the predominant factor responsible for the more pronounced thickening effect observed with added 0.1% in weight CMCs. Increasing the amount of CMC250 to 0.2% in weight will enhance the surface coverage and reduce the probability of one polymeric chain to adsorb in more than one particle and, therefore, the trend for bridging flocculation. Again, the possibility for some polymeric chains to remain in the solution cannot be discarded, enhancing the viscosity of the liquid phase (Figure 5f). This explains why at 0.2% in weight CMC the higher M_w CMC250 imparts a less pronounced shear thickening character in comparison with the lower M_w CMC35.

PAPER PROPERTIES

Sheet bulk: *The results of sheet bulk are presented in table 2. Solids concentration greatly influences the sheet bulk. Despite the high packing ability of GCC particles, the presence of an increasing number of particles in the coating color is responsible for an increase of thickness of the coating layer. But this influence is not the same for all formulations, depending on other relevant factors such as the amount and M_w of CMC binders. For example, for the CMC35-0.1% in weight and CMC250-0.2% in weight formulations, paper sheets are bulky for all pigment concentration levels. The best result is attained for CMC35-0.2% in weight formulation for all pigment concentrations.*

Tabela 2 / Table 2

Concentração de pigmento <i>Pigment concentration</i>	Sem CMC <i>Without CMC</i>	CMC-35		CMC-250	
		0,1% em peso <i>0.1-wt%</i>	0,2% em peso <i>0.2-wt%</i>	0,1% em peso <i>0.1-wt%</i>	0,2% em peso <i>0.2-wt%</i>
Volume da Folha (cm³/g) / Sheet Bulk (cm³/g)					
GCC-30% em vol. / <i>GCC-30-vol.%</i>	0,995	1,004	0,993	0,998	1,012
GCC-40% em vol. / <i>GCC-40-vol.%</i>	1,004	1,008	0,997	1,004	1,022
GCC-50% em vol. / <i>GCC-50-vol%</i>	1,017	1,025	1,010	1,022	1,034
Aspereza Bendtsen (mL/min) / Bendtsen Roughness (mL/min)					
GCC-30% em vol. / <i>GCC-30-vol.%</i>	16,2	14,8	13,9	17,1	17,2
GCC-40% em vol. / <i>GCC-40-vol.%</i>	18,7	16,3	15,8	18,0	18,2
GCC-50% em vol. / <i>GCC-50-vol%</i>	23,1	22,1	18,3	22,0	20,8
Coefficiente de Dispersão da Luz (m²/kg) / Light Scattering Coefficient (m²/kg)					
GCC-30% em vol. / <i>GCC-30-vol.%</i>	69,7	68,3	72,1	72,3	69,5
GCC-40% em vol. / <i>GCC-40-vol.%</i>	67,1	69,4	72,0	70,0	68,4
GCC-50% em vol. / <i>GCC-50-vol%</i>	65,2	69,6	71,1	69,5	68,1

Aspereza Bendtsen: Os resultados apresentados na Tabela 2 mostram a influência do nível de pigmento e da formulação do ligante sobre esta propriedade. Com nível de pigmento de 30% em volume há diferenças importantes entre as formulações, sendo a de 0,2% em peso de CMC35 a mais lisa. A mesma tendência se observa com 40% e 50% em volume de sólidos, mas as diferenças entre as formulações do ligante vão perdendo gradualmente importância à medida que a concentração de pigmento se eleva. Isso significa que com baixa concentração de pigmento as formulações de CMC desempenham papel importante sobre a lisura, mas no caso de elevada concentração de pigmento o fator mais decisivo parece ser o nível de pigmento, que mascara fortemente as características conferidas pelas CMCs. No entanto, até mesmo com 50% em volume de sólidos é possível indicar a formulação de 0,2% em peso de CMC35 como a que proporciona superfície do papel com melhores valores de lisura.

Dispersão da luz: Aumento do nível de pigmento em formulações de revestimento resulta em estrutura de revestimento mais densa, havendo, portanto, menor quantidade de poros para dispersão da luz (Tabela 2). Mais uma vez, a formulação de 0,2% em peso de CMC35 apresenta os melhores resultados. Tal como analisado anteriormente, aquelas folhas de papel têm baixo volume e sua densa estrutura apresenta vazios muito pequenos, responsáveis por proporcionar maior dispersão da luz. Esta formulação é, opticamente falando, notavelmente eficiente com todos os níveis de concentração de pigmento, sobretudo com 50% em volume.

Bendtsen roughness: The results presented in Table 2 show the influence of pigment level and binder formulation on this property. At 30% in volume pigment level, there are important differences between formulations, the CMC35-0.2% in weight is the smoothest one. The same trend is observed, at 40% in volume and 50% in volume solids, but differences among the binder formulations become gradually less important as the pigment concentration increases. It means that at low pigment concentration, CMC formulations plays an important role on smoothness, but at high pigment concentration the most decisive factor seems to be the pigment level, strongly masking the characteristics imparted by the CMCs. However, even at 50% in volume solids it is possible to point CMC35-0.2% in weight formulation as the one that give a paper surface with better smoothness values.

Light scattering: An increase in pigment level in coating formulations leads to a more dense coating structure and, therefore, there will be fewer pores to scatter light (Table 2). Once again, CMC35-0.2% in weight formulation shows the best results. As was already analyzed, those paper sheets have a low bulk, its dense structure has very small voids that are responsible for giving greater light scattering. This formulation is remarkably optically efficient for all pigment concentration levels especially for 50% in volume.

Tabela 3 / Table 3

Concentração de pigmento Pigment concentration	Sem CMC Without CMC		CMC35				CMC250			
			0,1% em peso 0.1 - wt%		0,2% em peso 0.2 - wt%		0,1% em peso 0.1 - wt%		0,2% em peso 0.2 - wt%	
	CD	MD	CD	MD	CD	MD	CD	MD	CD	MD
Brilho da Folha (%) / Sheet Gloss (%)										
30% em vol. 30-vol.%	21,4	19,8	19,4	19,6	22,1	22,0	19,4	19,3	25,4	25,3
40% em vol. 40-vol.%	28,4	28,2	28,3	28,5	32,4	32,5	30,1	29,7	28,4	28,4
50% em vol. 50-vol.%	34,8	33,7	29,9	29,9	35,8	35,9	33,4	33,1	33,2	33,1
Brilho da Impressão (%) / Print Gloss (%)										
30% em vol. 30-vol.%	79,7	51,4	72,1	55,9	79,7	49,3	79,8	55,8	79,9	51,7
40% em vol. 40-vol.%	83,3	65,7	90,2	63,9	85,4	72,1	88,3	61,7	85,5	59,3
50% em vol. 50-vol.%	91,9	62,1	92,2	64,3	92,7	80,7	92,1	79,7	91,8	79,5
Delta do Brilho / Gloss Delta										
30% em vol. 30-vol.%	58,3	31,6	52,7	36,3	57,6	27,3	60,4	36,5	54,5	26,4
40% em vol. 40-vol.%	54,9	37,5	61,9	35,4	53,0	39,6	58,2	32,0	57,1	30,9
50% em vol. 50-vol.%	57,1	28,4	62,3	34,4	56,9	44,8	58,7	46,6	58,6	46,4

CD: sentido transversal / CD: Cross direction

MD: sentido longitudinal / MD: Machine direction

Brilho da folha: O brilho da folha aumenta intensamente em função da concentração de pigmento (Tabela 3). Apesar de todas as formulações serem muito eficazes no sentido de conferir altos valores de brilho à folha, pode-se destacar especialmente a formulação de 0,2% em peso de CMC35. Verificamos a existência de relações muito estreitas entre o brilho da folha e a aspereza Bendtsen, e entre o brilho da folha e o volume da folha, conforme mencionado, por exemplo, por: (Lee, 1982; Oittinen, 1982; Santos *et al.*, 2002; Santos e Velho, 2004).

Se a lisura da superfície é essencial para a obtenção de elevados valores de brilho, um baixo volume da folha, com a mesma concentração de pigmento, significa uma estrutura de revestimento fechada. Em tal situação, ligantes têm maior dificuldade para migrar, tendendo a ficar concentrados nas zonas superiores da camada de revestimento, aprimorando o brilho da folha.

Brilho da impressão: O brilho da impressão é influenciado pela superfície e pela estrutura do material de revestimento. Alto brilho da impressão é obtido quando a superfície do papel é lisa, sendo também afetado pela absorvência do óleo veiculador da tinta. A partir dos resultados apresentados na Tabela 3, verifica-se que o brilho da impressão depende grandemente do nível de concentração de pigmento, atingindo valores de brilho da impressão mais altos com concentração de pigmento de 50%. A melhor formulação é novamente a de 0,2% em peso de CMC35, porque é a que apresenta a melhor combinação, tendo os valores mais altos de brilho da folha e de brilho da impressão, sobretudo com os

Sheet gloss: Sheet gloss increases sharply with pigment concentration (Table 3). Despite all formulations are very effective to impart to sheet high gloss values, we may salient especially CMC35-0.2% in weight formulation. We could find much close relationships between sheet gloss and Bendtsen roughness, and between sheet gloss and sheet bulk as stated by, for example: (Lee, 1982; Oittinen, 1982; Santos *et al.*, 2002; Santos and Velho, 2004).

If surface smoothness is essential in order to get high gloss values, low sheet bulk for the same pigment concentration means a closed coating structure. Under this situation, binders have more difficulty to migrate, which tend to be concentrated in the upper zones of the coating layer, improving sheet gloss.

Print gloss: Print gloss is influenced by the surface and the bulk structure of the coating. High print gloss is achieved when paper surface is smoothed, and is also affected by absorptivity of ink vehicle oil. From the results presented in Table 3, print gloss is strongly dependent on pigment concentration level attaining the highest print gloss values at 50% pigment concentration. The best formulation is CMC35-0.2% in weight because is the one that shows the best compromise, having the highest sheet gloss as well as print gloss values, especially at 40% and 50% pigment concentration levels, reflecting

níveis de concentração de pigmento de 40% e 50%, refletindo a importância da estrutura e da topografia do revestimento em relação ao brilho (Zang e Aspler, 1995; Donigian *et al.*, 1997; Santos e Velho, 2002).

Delta do brilho: Delta do brilho é a diferença entre o brilho da impressão e o brilho da folha, e dá uma idéia do contraste de impressão. Em papéis revestidos, o delta do brilho deveria ser o mais alto possível, a fim de aprimorar as áreas impressas (caracteres, fotos, imagens). Apesar de os valores de delta do brilho serem muito semelhantes em todas as folhas de papel, a formulação de 0,2% em peso de CMC35 dá os melhores resultados em medições no sentido longitudinal da máquina (MD), enquanto para o sentido transversal da máquina (CD) o melhor resultado é obtido com 0,1% em peso de CMC35.

Em conclusão, apesar de todas as formulações de CMC apresentarem resultados positivos em termos de propriedades finais do papel, podem ser identificadas diferenças importantes entre elas, sendo algumas dessas formulações claramente superiores. A formulação perfeita não existe, mas nesta pesquisa foi possível identificar a de 0,2% em peso de CMC35 como a melhor de todas. Em termos de concentração de pigmento, ao aumentá-la de 30% para 50% em volume verifica-se tendência geral de aumento dos valores de brilho da folha e da impressão, e de redução em dispersão da luz (com exceção da formulação de 0,1% em peso de CMC35).

CONCLUSÕES

Os resultados apresentados neste trabalho possibilitam as seguintes conclusões:

1 – Ligantes de CMC adicionados a formulações de revestimento de papéis poderiam desempenhar papéis completamente diferentes em termos de reologia das tintas de revestimento, bem como nas propriedades dos papéis revestidos, a depender da interação entre o comprimento da cadeia polimérica (peso molecular, M_w), a quantidade adicionada e a concentração de pigmento;

2 – As cadeias poliméricas de CMC35, mais curtas, adsorvem mais rapidamente e tendem a formar configurações de aspecto aerado na superfície de partículas de tinta, aumentando seu tamanho aparente e exercendo, assim, um efeito de espessamento mais pronunciado com concentrações mais baixas de pigmento, em comparação com as mais longas de CMC250 sob as mesmas condições;

3 – A adição em separado de 0,1% em peso de cada CMC a elevadas concentrações de pigmento possibilitou que as moléculas de CMC35 – mais curtas – atuassem como defloculante, e as de CMC250 – mais longas – promovessem floculação de formação de pontes, com consequências em termos de propriedades do revestimento do papel;

4 – A adição em separado de 0,2% em peso de cada CMC a elevadas concentrações de pigmento possibilitou às

the importance of coating structure and topography on gloss (Zang, and Aspler, 1995; Donigian et al., 1997; Santos and Velho, 2002).

Gloss delta: *Gloss delta is the difference between print gloss and sheet gloss, and gives an idea about the print contrast. For coated papers, gloss delta should be as highest as possible in order to enhance printed areas (characters, photos, images). Despite gloss delta values be very similar for all paper sheets, the CMC35-0.2% in weight formulation give the best results for machine direction (MD) measurements while for cross direction (CD) the best result is achieved for CMC35-0.1% in weight.*

In conclusion, despite all CMC formulations show positive results in terms of final paper properties, important differences between them can be identified, and some of those formulations are clearly superior. The perfect formulation does not exist, but in this research one could identify the CMC35-0.2% in weight as the best one. In terms of pigment concentration, with increasing from 30% to 50% in volume, there is a general trend for increases in sheet gloss and print gloss, and for decreases in light scattering (with the exception of CMC35-0.1% in weight).

CONCLUSIONS

The results presented in this work enable us to draw the following conclusions:

1 – CMC binders added to paper coating formulations might play completely different roles in terms of rheology of the coating colors, as well as in the properties of the coated papers, depending on the interaction between the polymeric chain length (molecular weight, M_w), the added amount, and the pigment concentration;


2 – The shorter polymeric chains of CMC35 adsorb faster, and tend to form airy-like configurations at the surface of color particles increasing their apparent size, thus exerting a more pronounced thickening effect at lower pigment concentrations compared with the longer ones of CMC250 under the same conditions;

3 – Adding separately 0.1% in weight of each CMC to high pigment concentrations enabled the shorter molecules of CMC35 to act as deflocculant, and the longer ones of CMC250 to promote bridging flocculation, with consequences in terms of paper coating properties;

4 – Adding separately 0.2% in weight of each CMC to high pigment concentrations enabled the


moléculas de CMC35 – mais curtas – a formação de espessas camadas adsorvidas, cuja interpenetração aprimorou as propriedades viscoelásticas das tintas de revestimento, bem como as propriedades dos papéis revestidos (dispersão da luz, volume, aspereza, brilho da folha e brilho da impressão). Em contrapartida, o grau mais alto de cobertura superficial atingido com essa concentração de CMC impediu as cadeias moleculares mais longas de CMC250 de promoverem floculação de formação de pontes, afetando assim negativamente as propriedades do revestimento do papel, em comparação com 0,1% em peso de CMC.

Agradecimentos

Os autores são gratos ao RAIZ (Instituto de Investigação da Floresta e Papel), Eixo, Aveiro, e a Pradokarton (Tomar), pelas instalações laboratoriais. 

shorter molecules of CMC35 to form thick adsorbed layers, whose interpenetration enhanced the viscoelastic properties of the coating colors and improved the properties of the coating papers (light scattering, bulk, roughness, sheet gloss and print gloss). Contrarily, the higher degree of surface coverage achieved at this CMC concentration hindered the longer molecular chains of CMC250 to promote bridging flocculation, thus negatively affecting the paper coating properties when compared with 0.1% in weight CMC.

Acknowledgments

The authors are grateful to RAIZ (Instituto de Investigação da Floresta e Papel), Eixo, Aveiro and to Pradokarton (Tomar) for lab facilities. 

REFERÊNCIAS / REFERENCES

1. Backfolk, K.; Lagerge, S.; Rosenholm, J. and Eklund, D. (2002): *Aspects on the interaction between sodium carboxymethylcellulose and calcium carbonate and the relationship to specific site adsorption*. Journal of Colloid and Interface Science 2002 248 5-12.
2. Davis, R. (1987): *The Colloidal Chemistry of CMC-latex Coating*. Tappi Journal. 1987, May 99-105.
3. Donigian, D., Wise, K. and Ishley, J. (1997): *Coating Pore Structure and Offset Printed Gloss*. Tappi J. 1997, 80(5) 163-172.
4. Engstrom, G. and Rigdahl, M. (1989): *Aggregation in coating colors*. Nordic Pulp and Paper Research Journal. 1989, 1 25-32.
5. Engstrom, G. and Rigdahl, M. (1991): *On the transition from linear to non-linear viscoelastic behaviour of CMC/latex coating colors*. Nordic Pulp and Paper Research Journal. 1991, 5(2) 63-67.
6. Fadat, G. (1993): *The influence of associative rheology modifiers on paper coating*. Nordic Pulp and Paper Research Journal. (1993), 1 191-194.
7. Ferreira, J. M. F. (1992): *A Interface Carboneto de Silício-Solução Aquosa e o Enchimento por Barbotina*, Tese de Doutorado, Universidade de Aveiro (1992).
8. Järnström, L. and Stenius, P. (1990): *Adsorption of Polyacrylate and Carboxy Methyl Cellulose on Kaolinite: Salt Effects and Competitive Adsorption*. Colloids and Surfaces. 1990, 50 47-73.
9. Lee, D. (1982): *A fundamental study on coating gloss*. TAPPI 1974 Coating Conference Proceedings, TAPPI PRESS, Atlanta, USA.
10. Lehtinen, E. (ed.) (1998): *Pigment coating and surface sizing (Volume nº 11)*. TAPPI PRESS, Atlanta, USA.
11. Oittinen, P. (1982): *The surface structure of coated paper and the formation of gloss*. Transactions of 1982 BPBIF Symposium, Vol 2, Cambridge, England.
12. Page, A.; Carreau, P.; Moan, M. and Heuzey, M.-C. (2002): *Rheological Behavior of Coating Colors: Influence of Thickener*. The Canadian Journal of Chemical Engineering. 2002, 80, December 1181-1188.
13. Sandas, S. and Salminen, P. (1991): *Pigment-cobinder interactions and their impact on coating rheology, dewatering, and performance*. Tappi Journal. 1991, 74(12) 179-187.
14. Sawyer, C. B. and Reed, J. S. (2001): *Adsorption of Hydroxypropyl Methyl Cellulose in an aqueous system containing multicomponent oxide particles*, J. Am. Ceram. Soc. 2001, 84(6) 1241-1249.
15. Sigmund, W. M., Bell N. S. and Bergström, L. (2000): *Novel Powder-Processing Methods for Advanced Ceramics*, J. Am. Ceram. Soc. 2000, 83 1557-1574.
16. Tari, G. and Ferreira, J. M. F. (1998): *Colloidal Processing of Calcium Carbonate*. Ceramics International. 1998, 24 527-532.
17. Santos, N. F. and Velho, J. (2002): *Coating with calcium carbonate pigments and its influence on paper and print gloss*. Proc. 88th Annual Meeting of the Pulp and Paper Technical Association of Canada, Montreal (Canada) (edited in CD form).
18. Santos, N. and Velho, J. (2004): *Coating structure with calcium carbonate pigments and its influence on paper and print gloss*. Pulp & Paper Canada. 2004, 109(9) T216-T219.
19. Santos, N. F.; Velho, J. and Kholkin, A. (2002): *Coating paper surface analysis using AFM, SEM and Raman Spectroscopy*. Proc. 11th International Printing and Graphics Arts Conference (ATIP, Bordeaux, France), 6p.
20. Young, T. S. and Fu E. (1991): *Associative behaviour of cellulosic thickeners and its implications on coating structure and rheology*. Tappi Journal. 1991, April 197-207.
21. Zang, Y. and Aspler, J. (1995): *The Influence of Coating Structure on the Ink Receptivity and Print Gloss of Model Clay Coatings*. Tappi J. 1995, 78(1) 147-154.