PATRICIA KAJI YASUMURA

**CARACTERIZAÇÃO DE PROPRIEDADES DE PAPEL PARA
IMPRESSÃO POR JATO DE TINTA**

**São Paulo
2012**

PATRICIA KAJI YASUMURA

**CARACTERIZAÇÃO DE PROPRIEDADES DE PAPEL PARA IMPRESSÃO POR
JATO DE TINTA**

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção do
título de doutor em Engenharia

Área de Concentração:
Engenharia Química

Orientador:
Prof. Dr. Song Won Park

São Paulo
2012

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 30 de março de 2012.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

FICHA CATALOGRÁFICA

Yasumura, Patrícia Kaki

**Caracterização de propriedades de papel para impressão por jato de tinta / P.K. Yasumura. -- ed.rev. -- São Paulo, 2012.
249 p.**

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1. Papel (Propriedades) 2. Celulose 3. Impressão por jato de tinta 4. Impressão inkjet I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II. t.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. Song Won Park, pela amizade, pela confiança e pelas orientações de vida, fornecidas em doses homeopáticas, durante o café. Deus há recompensá-lo pelos alunos que orienta.

A todos os amigos do Laboratório de Papel e Celulose do IPT e da administração do Centro de Tecnologia de Recursos Florestais, pelo incentivo, colaboração e paciência. Do LPC, em especial, Regina e Toninho, que acompanharam meu caminho até aqui, desde a época de estagiária e que não desistem de me incentivar e Vilma, pela revisão da formatação das referências. E ao Antonio, do Laboratório de Madeira e Produtos Derivados, pelo corte das amostras.

À Maria Luiza Otero D'Almeida, pela orientação e incentivo, que vieram quando eu mais precisei.

À Mariza Eiko Tsukuda Koga, pelas imagens e análises das fibras, pelas caronas, pela amizade, pelo grande e constante incentivo e por estar sempre disposta a ajudar a todos.

À Daniela Colevati Ferreira, pela imprescindível colaboração nas análises por Raman.

Ao Digital Printing Team da VTT – Technical Research Centre of Finland em especial a Puukko Pasi, Pia Qvintus e Heli Nykanen, pelo auxílio com o perfilômetro.

Aos Peritos Criminais Federais: Sara Lais Rahal Lenhares e André Lima Logrado, pelas imagens por microtomografia.

Ao Laboratório de Corrosão e Proteção do IPT e seus colaboradores: Célia A. Limo dos Santos e Antonio Joaquim, pelas imagens por MEV e as análises por EDS.

Ao Laboratório de Filmes Finos do Instituto de Física da USP e à Profª Maria Cecília Salvadori e Fernanda de Sá Teixeira, pelas imagens de AFM e pelas análises de ângulo de contato e tensão superficial da tinta de impressão.

Ao Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da Escola Politécnica da USP e a Gustav Hawlitschek, pelas análises de porosimetria por intrusão de mercúrio.

E, finalmente, aos meus pais, por terem se esforçado tanto para garantir uma boa educação a seus filhos e cuja única vontade hoje é de nos ver felizes, e só.

E, não poderia esquecer de Silvio Tarou Sasaki, que merece uma retratação. Foi devido ao seu companheirismo e apoio real, ficando trancado comigo na Poli durante as noites, fazendo os lanchinhos das seis, se preocupando com o jantar, dirigindo, é que a conclusão deste trabalho foi possível. Eu não poderia ter um companheiro de vida melhor. Sei que as palavras aqui não vão conseguir expressar metade do meu agradecimento, mas vou continuar sempre tentando.

RESUMO

Os novos processos de impressão têm exigido novas características do papel. Entre os novos processos encontram-se as impressões digitais, em especial, a impressão por jato de tinta. Este tipo de impressão é baseado na ejeção de uma gota de tinta por um orifício em uma cabeça de impressão, que atinge o substrato formando um pixel. A definição das imagens formadas neste tipo de impressão é, portanto, dependente das características da tinta e, principalmente, do substrato.

O presente trabalho tem por objetivo caracterizar as propriedades do papel que são importantes para a impressão por jato de tinta, desde o momento em que a tinta atinge a superfície do papel até a sua absorção. As propriedades consideradas neste estudo foram: a rugosidade, a porosidade e as propriedades químicas da superfície.

A rugosidade foi avaliada pelos métodos tradicionais da área de papel e celulose (baseados em vazão de ar), por método perfilométrico e, qualitativamente, por imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para a porosidade foi utilizado um método tradicional, além de porosimetria de intrusão de mercúrio e microtomografia de raios X, e a composição química da superfície foi avaliada por espectroscopia por energia dispersiva (EDS) e espectroscopia Raman.

A partir dos resultados obtidos, as propriedades do papel foram qualificadas e as suas influências no espalhamento e absorção de líquidos em geral foram identificadas. Além da caracterização das propriedades superficiais e porosimétricas do papel, as correlações entre as propriedades e os diferentes métodos utilizados na sua determinação foram discutidas.

Os métodos de análise tradicional não conseguem caracterizar os papéis em níveis de resolução capazes de fornecer informações sobre a influência das propriedades estudadas na impressão por jato de tinta. Ao mesmo tempo, a caracterização do papel para este tipo de impressão e a compreensão das influências das propriedades do papel no espalhamento e absorção de tinta e líquidos em geral só é possível quando as propriedades são analisadas em conjunto.

Palavras-chave: Papel; propriedades de papel; impressão jato de tinta

ABSTRACT

The new printing processes have required new features of the paper. Among the new printing processes are the digital printing, in particular, the inkjet printing. This type of printing is based on the ejection of an ink drop through a hole in a print head, which reaches the substrate forming a pixel. The resolution of the images formed in this type of printing is therefore dependent on the characteristics of the ink, and especially of the substrate.

The present work aims to characterize the properties of paper that are important to the inkjet printing, from the moment the ink hits the paper surface to its absorption. The properties considered in this study were: roughness, porosity and chemical properties of the surface.

The roughness was evaluated by traditional methods in pulp and paper sector (based on air flow), by profilometry and qualitative using images obtained by scanning electron microscopy (SEM). For the porosity, a traditional method was used, and also mercury intrusion porosimetry and X-ray microtomography. The chemical composition of the surface was evaluated by energy dispersive spectroscopy (EDS) and Raman spectroscopy.

From the results obtained, the paper properties were described and their influence on the spreading and absorption of liquids in general have been identified. Besides the characterization of the paper surface properties and porosity, the correlations between the properties and the different methods used for measurement were discussed.

The traditional analysis methods can not characterize the paper in levels of resolution capable of providing information about the influence of the properties studied in inkjet printing. At the same time, to characterize paper for this printing process and to understand the influences of the paper properties on the spreading and absorption of inks and liquids in general the paper properties have to be analyzed together.

Keywords: Paper; properties of paper, inkjet printing

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Esquema da organização da parede celular de uma fibra na madeira (Panshin e Zeeuw, 1970)	28
Figura 2.2 – Estrutura da celulose.....	29
Figura 2.3 – Esquema de uma unidade de impressão <i>offset</i>	41
Figura 2.4 – Esquema de uma unidade de impressão flexográfica.....	42
Figura 2.5 – Esquema de uma unidade de impressão por rotogravura.....	43
Figura 2.6 – Esquema de uma unidade de impressão eletrofotográfica	45
Figura 2.7 – Esquema de uma unidade de impressão <i>inkjet</i> DOD (Sprycha, 2006) ...	47
Figura 2.8 – Esquema representativo do molhamento e penetração de líquidos em papel	53
Figura 2.9 – Separação de um perfil topográfico nos componentes da textura (Lan, et al., 2009)	63
Figura 2.10 – Esquema do princípio de escaneamento de um tomógrafo (Kuva et al., 2010)	80
Figura 2.11 – Balanço das forças de Young em uma gota séssil sobre um sólido.....	81
Figura 2.12 – Gota séssil em superfície lisa (a) e rugosa (b) (Kumar e Prabhu, 2007; Wakeham et al., 2007)	86
Figura 2.13 – Gota séssil em superfície heterogênea, segundo modelo de Cassie (Bormashenko, 2010).....	87
Figura 4.1 – Exemplos das imagens obtidas com microscópio óptico das impressões realizadas nos papéis com aumento de 25x: (A) papel A; (B) papel B; (C) papel C; (D) papel D.	109
Figura 4.2 – Densidades ópticas dos papéis analisados.....	110
Figura 4.3 – Imagem obtida por AFM modo contato do papel “Office”	111
Figura 4.4 – Imagem obtida por AFM modo contato do papel “Office”	112
Figura 4.5 – Análise de rugosidade do papel “Office”	112
Figura 4.6 – Imagem obtida por AFM modo contato do papel “Couché”	113
Figura 4.7 – Imagem obtida por AFM modo contato do papel “Couché”	114
Figura 4.8 – Análise de rugosidade do papel “Couché”	114
Figura 4.9 – Imagem obtida por AFM modo contato do papel “Glossy”	115

Figura 4.10 – Imagem obtida por AFM modo contato do papel “Glossy”	115
Figura 4.11 – Análise de rugosidade do papel “Glossy”	116
Figura 4.12 – Análise de seção da imagem obtida para o papel “Glossy”	116
Figura 4.13 – Micrografia das fibras presentes na amostra “Glassine”	120
Figura 4.14 – Micrografias das fibras (A) e cargas (B) presentes na amostra.....	121
Figura 4.15 – Micrografias das fibras (A) e de um elemento de vaso (B) presentes na amostra “Digital”	122
Figura 4.16 – Micrografia das fibras presentes na amostra “Reciclado”	123
Figura 4.17 – Micrografias das fibras (A) e (B) presentes na amostra “Jornal”	124
Figura 4.18 – Relação entre os métodos de rugosidade Bendtsen e lisura Bekk	126
Figura 4.19 – Exemplos de perfis de rugosidade das amostras “Glassine” e “Revestido”	128
Figura 4.20 – Exemplos de perfis de rugosidade das amostras “Digital” e “Reciclado”...	129
Figura 4.21 – Exemplos de perfis de rugosidade da amostra “Jornal”	130
Figura 4.22 – Fotomicrografias da amostra “Glassine” por microscopia eletrônica de varredura, nos aumentos: 500x (A), 2 000x (B) e 5 000x (C)	137
Figura 4.23 – Fotomicrografias da amostra “Revestido” por microscopia eletrônica de varredura, nos aumentos: 500x (A), 2 000x (B), 5 000x (C) e 40 000x (D)	138
Figura 4.24 – Fotomicrografias da amostra “Digital” por microscopia eletrônica de varredura, nos aumentos: 500x (A), 2 000x (B), 5 000x (C) e 40 000x (D)	139
Figura 4.25 – Fotomicrografias da amostra “Reciclado” por microscopia eletrônica de varredura, nos aumentos: 500x (A), 2 000x (B), 5 000x (C) e 40 000x (D)	140
Figura 4.26 – Fotomicrografias da amostra “Jornal” por microscopia eletrônica de varredura, nos aumentos: 500x (A), 2 000x (B), 5 000x (C) e 40 000x (D).....	141
Figura 4.27 – Volume específico das amostras analisadas (cm ³ /g)	142
Figura 4.28 – Permeância ao ar, método Gurley, das amostras analisadas (cm ³ /g).....	142
Figura 4.29 – Intrusão de mercúrio incremental em função do diâmetro dos poros..	144
Figura 4.30 – Intrusão de mercúrio acumulada em função do diâmetro dos poros...	145
Figura 4.31 – Imagem do interior da amostra “Glassine” por microtomografia	146
Figura 4.32 – Imagem do interior da amostra “Revestido” por microtomografia	147
Figura 4.33 – Imagem do interior da amostra “Digital” por microtomografia	148
Figura 4.34 – Imagem do interior da amostra “Reciclado” por microtomografia.....	149
Figura 4.35 – Imagem do interior da amostra “Jornal” por microtomografia.....	150
Figura 4.36 – Ângulos de contato médios observados para a amostra “Glassine” ...	153

Figura 4.37 – Espalhamento das gotas para a amostra “Glassine”	153
Figura 4.38 – Ângulos de contato médios observados para a amostra “Revestido” ..	155
Figura 4.39 – Espalhamento das gotas para a amostra “Revestido”	156
Figura 4.40 – Curvas de ângulos de contato de água por tempo para a amostra “Revestido”	157
Figura 4.41 – Ângulos de contato médios observados para a amostra “Digital”	158
Figura 4.42 – Espalhamento das gotas para a amostra “Digital”	158
Figura 4.43 – Representação esquemática do comportamento da gota ao atingir a superfície de um substrato (Zhmund, 2003).....	159
Figura 4.44 – Ângulos de contato médios observados para a amostra “Reciclado”..	161
Figura 4.45 – Espalhamento das gotas para a amostra “Reciclado”	161
Figura 4.46 – Ângulos de contato médios observados para a amostra “Jornal”	162
Figura 4.47 – Espalhamento das gotas para a amostra “Jornal”	163
Figura 4.48 – Quadros obtidos dos vídeos gravados na deposição de gotas de tinta de impressão <i>inkjet</i> nos papéis: “Glassine” (A), “Revestido” (B), “Digital” (C), “Reciclado” (D) e “Jornal” (E)	164
Figura 4.49 – Imagens da gota de tinta <i>inkjet</i> sobre as amostras “Reciclado” (A) e “Jornal” (B) após 1 s de contato.	165
Figura 4.50 – Imagens da gota de tinta <i>inkjet</i> sobre as amostras “Reciclado” (A) e “Jornal” (B) no momento do contato entre a gota e a amostra.....	165
Figura 4.51 – Imagens da gota de tinta <i>inkjet</i> sobre as amostras “Digital” (A), “Reciclado” (B) e “Revestido” (C), após 5 s de contato	166
Figura 4.52 – Esquema ilustrativo do efeito autofóbico.....	166
Figura 4.53 – Comparação entre as amostras pela energia de superfície calculada com os ângulos de contato obtidos para cinco líquidos diferentes, utilizando o método de OWRK.	170
Figura 4.54 – Espectro por EDS da amostra “Glassine”	171
Figura 4.55 – Espectro por EDS da amostra “Revestido”	171
Figura 4.56 – Espectro por EDS da amostra “Digital”	172
Figura 4.57 – Espectro por EDS da amostra “Reciclado”	172
Figura 4.58 – Espectro por EDS da amostra “Jornal”	172
Figura 4.59 – Espectros Raman ($\lambda_0 = 785,0$ nm) da amostra de papel “Digital”. (A) padrão espectral da celulose e (B) padrão espectral de carbonato.	175

Figura 4.60 – Imagem Raman ($\lambda_0 = 785,0$ nm) da amostra de papel “Digital”, regiões verdes correspondem ao padrão espectral da celulose e as regiões vermelhas ao padrão espectral de carbonato.	175
Figura 4.61 – (A) Imagem óptica da amostra de papel “Digital”; (B) Imagem Raman ($\lambda_0 = 785,0$ nm) da amostra de papel “Digital”, construída monitorando-se a banda em 377 cm^{-1} e (C) Imagem Raman ($\lambda_0 = 785,0$ nm) da amostra de papel “Digital”, construída monitorando-se a banda em 280 cm^{-1}	176
Figura 4.62 – Espectros Raman ($\lambda_0 = 785,0$ nm) da amostra de papel “Reciclado”. (A) padrão espectral da celulose e (B) padrão espectral da uma possível impureza.	177
Figura 4.63 – Imagem Raman ($\lambda_0 = 785,0$ nm) da amostra de papel “Reciclado”, regiões verdes correspondem ao padrão espectral da celulose e as regiões rosa ao padrão espectral de uma provável impureza.	178
Figura 4.64 – (A) Imagem óptica da amostra de papel “Reciclado”; (B) Imagem Raman ($\lambda_0 = 785,0$ nm) da amostra de papel reciclado, construída monitorando-se a banda em 377 cm^{-1} e (C) Imagem Raman ($\lambda_0 = 785,0$ nm) da amostra de papel reciclado, construída monitorando-se a banda em 675 cm^{-1}	179
Figura 4.65 – Densidades ópticas das impressões em preto (100%) realizadas nos papéis estudados	181
Figura 4.66 – Micrografias dos pontos impressos nos papéis analisados: (A) “Glassine”, (B) “Revestido”, (C) “Digital”, (D) “Reciclado” e (E) “Jornal”.....	182
Figura 4.67 – Corte transversal da amostra “Revestido”	184
Figura 4.68 – Corte transversal da amostra “Digital”	184
Figura 4.69 – Corte transversal da amostra “Reciclado”	185
Figura 4.70 – Corte transversal da amostra “Jornal”	185
Figura 4.71 – Imagens por MEV das amostras “Glassine” (A) e “Revestido” (B) para um aumento de 5 000x.	189
Figura 4.72 – Imagens por MEV da amostra “Revestido” para um aumento de 40 000x	190
Figura 4.73 - Fibras do papel “Glassine” observadas por microscopia óptica e superfície do mesmo papel observada por microscopia eletrônica	203

Figura 4.74 – Ângulos de contato iniciais em ordem crescente de tensão superficial.....	204
Figura 4.75 – Ângulos de contato iniciais dos líquidos utilizados nos papéis analisados, em ordem decrescente de η/γ	205
Figura 4.76 – Rugosidade por valor crescente de R_{max}/R_{ini}	206
Figura 4.77– Rugosidade por valor crescente de θ_{final}	208
Figura 4.78 – Porosidade por valor crescente de R_{max}/R_{ini}	209
Figura 4.79– Porosidade por valor crescente de θ_{final}	209

LISTA DE QUADROS

Quadro 2.1 – Diferentes tipos de aditivos químicos utilizados na fabricação de papel ..	31
Quadro 2.2 – Parâmetros de rugosidade bidimensionais.....	69
Quadro 2.3 – Parâmetros de rugosidade tridimensionais	70
Quadro 3.1 – Lista de ensaios tradicionais realizados nos papéis	93
Quadro 3.2 – Designações das amostras	98
Quadro 4.1 – Identificação das fibras presentes em cada amostra analisada	119
Quadro 5.1 - Principais conclusões obtidas na análise dos métodos de caracterização.....	215

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Principais características dos diferentes tipos de processos de polpação..	34
Tabela 2.2 – Variáveis de operação dos métodos de determinação de rugosidade .	65
Tabela 3.1 – Campos de visão efetivos	102
Tabela 3.2 – Componentes da tensão superficial dos líquidos de teste (mN/m).....	105
Tabela 4.1 – Resultados obtidos na caracterização dos papéis por via clássica	109
Tabela 4.2 – Rugosidade em RMS obtida por AFM	117
Tabela 4.3 – Resultados do ensaio físico de Asperezza Bendtsen (mL/min)	118
Tabela 4.4 – Resultados do ensaio físico de PPS (μm)	118
Tabela 4.5 – Resultados para rugosidade Bendtsen (mL/min) e lisura Bekk (s).....	125
Tabela 4.6 – Média dos resultados da rugosidade.....	131
Tabela 4.7 – Coeficiente de variação (%) para R_a , R_q , R_z e S_a , S_q , S_z	134
Tabela 4.8 – Resultados da intrusão de mercúrio	143
Tabela 4.9 – Tensão superficial dos líquidos de teste (mN/m).....	151
Tabela 4.10 – Propriedades dos líquidos padrões utilizados na determinação dos ângulos de contato.....	154
Tabela 4.11 – Ângulos de contato (graus) para cada determinação	168
Tabela 4.12 – Média e desvio padrão das cinco determinações do ângulo de contato (graus) de cada amostra	168
Tabela 4.13 – Valores máximo e mínimo e diferença em porcentagem da energia de superfície total (mN/m) calculados com o método OWRK	170
Tabela 4.14 – Energia de superfície (mN/m) calculada com o método OWRK e utilizando todos os cinco líquidos.....	170
Tabela 4.15 – Elementos detectados por espectroscopia por energia dispersiva...	173
Tabela 4.16 – Dimensões dos pontos impressos.....	183
Tabela 4.17 – Rugosidade média (R_a), em μm , para os diferentes aumentos utilizados	189
Tabela 4.18 – Propriedades dos líquidos utilizados na determinação dos âng. de contato .	204
Tabela 4.19 – Rugosidades obtidas pelos diferentes métodos	205
Tabela 4.20 – Valores de R_{max}/R_{ini} para os líquidos considerados.....	206
Tabela 4.21 – Valores de θ_{final} (graus) para os líquidos considerados	207
Tabela 4.22 – Permeâncias obtidas pelos diferentes métodos	208

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

2D	Bidimensional
3D	Tridimensional
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AFM	Atomic Force Microscopy
AKD	Dímero de Alquil Ceteno
ASA	Anidrido Alquenil Succínico
ASTM	American Society for Testing and Materials
CCD	Charge Coupled Device
CLSM	Confocal Laser Scanning Microscopy
CV	Coeficiente de Variação
DOD	Drop-on-demand
EDS	Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy Analysis
ESEM	Environmental Scanning Electron Microscope
Fapesp	Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo
FEG	Field Emission Gun ou emissão por campo eletrostático
FEI	Focused Electrons and Ions
FIB	Focused Ion Beam
FOV	Field-of-view
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
FTIR-PAS	Fourier Transform Infrared-Photoacoustic Spectroscopy
HP	Hewlett-Packard
IBM	International Business Machines
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A.
ISO	International Organization for Standardization
LED	Light-Emitting Diode ou diodo emissor de luz
LFF	Laboratório de Filmes Finos
LPC	Laboratório de Papel e Celulose
LWC	Lightweight Coated Paper
MEM	Micro-ElectroMechanical System ou Sistema Microeletrônico
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura

NBR	Norma Brasileira
NM	Norma Mercosul
OWRK	Owen, Wendt, Rabel e Kaelble
PCC	Carbonato de cálcio precipitado
PPS	Parker Print Surf
RMS	Root Mean Square
SE	Secondary Electrons ou Elétrons Secundários
SERS	Surface Enhanced Raman Spectroscopy
SIMS	Secondary Ion Mass Spectroscopy
SoHo	Small Office e Home Office
Tappi	Technical association of the pulp and paper industry
TMI	Testing Machines Incorporated
ToF	Time of Flight
USP	Universidade de São Paulo
UV	Ultravioleta
VTT	Technical Research Centre of Finland
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy

LISTA DE SÍMBOLOS

β	constante empírica com valor de 0,0001057 (m ² /mJ) ²
γ	tensão superficial do líquido
$\bar{\gamma}$	parte básica da componente polar
γ^+	parte ácida da componente polar
γ_c	energia crítica de superfície
γ^d	componente de dispersão da tensão superficial
γ_L	energia livre do líquido
γ_{LF}	tensão interfacial líquido-fluido
γ_{LS}	tensão interfacial líquido-sólido
γ^p	componente polar da tensão superficial
γ_s	energia livre do sólido ou tensão superficial do sólido
γ_{SF}	tensão interfacial sólido-fluido
ΔP	diferença de pressão capilar
ΔZ	mudança de espessura do papel
ΔZ_{max}	máxima mudança de espessura do papel na saturação da fibra
ε	porosidade do meio
η	viscosidade
θ	ângulo de contato formado entre o sólido e o líquido
θ_c	ângulo de contato de Cassie
θ_w	ângulo de contato da área atual
θ_Y	ângulo de contato da área projetada
θ_{YG}	ângulo de contato de Young
κ	constante de Kozeny
ρ	densidade do líquido
τ	tortuosidade
ϕ	fator de correção empírico
A	área
Ab_{Cobb}	capacidade de absorção pelo método Cobb
C	concentração do líquido

C_a	capilaridade
CV	coeficiente de variação
D	diâmetro do capilar ou poro
$d(t)$	profundidade de penetração
D_f	coeficiente de difusão
F	fator de forma adimensional
F_C	força capilar
F_{ext}	força externa
K	constante de permeabilidade específica
m_∞	umidade absorvida na saturação da fibra
m_0	umidade absorvida no tempo 0
m_1	massa inicial
m_2	massa final
m_t	umidade absorvida no tempo t
P	pressão capilar
r	raio do capilar ou poro
R_a	rugosidade média (parâmetro bidimensional)
Re	número de Reynolds
R_{ini}	raio inicial da gota
R_{max}	raio máximo da gota
R_q	rugosidade média quadrática (parâmetro bidimensional)
r_r	razão de rugosidade
R_{refl}	recíproco do fator de reflectância
R_t	altura máxima (parâmetro bidimensional)
R_z	perfil médio máximo das dez maiores separações pico-vale na área avaliada (parâmetro bidimensional)
S	área superficial por unidade de volume
S_a	rugosidade média (parâmetro tridimensional)
S_{ku}	kurtosis
S_q	rugosidade média quadrática (parâmetro tridimensional)
S_{sk}	assimetria
S_z	média dos dez valores das alturas absolutas dos cinco maiores picos e cinco vales mais profundos (parâmetro tridimensional)
t	tempo

U	permeância ao ar
v	velocidade de impacto da gota
V	volume do líquido
We	número de Weber
W_{SL}	trabalho de adesão líquido-sólido
$\bar{x}$	média
Z	espessura do papel
Z_0	espessura inicial do papel

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	23
1.1 PAPÉIS VOLTADOS PARA IMPRESSÃO JATO DE TINTA	23
1.2 OBJETIVO GERAL	24
1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	24
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	26
2.1 PAPEL COMO SUBSTRATO PARA IMPRESSÃO.....	26
2.1.1 MATÉRIAS-PRIMAS.....	26
2.1.1.1 Materiais fibrosos.....	26
2.1.1.2 Materiais não fibrosos.....	30
2.1.2 PROCESSO DE OBTENÇÃO DE FIBRAS CELULÓSICAS.....	33
2.1.2.1 Tipos de processo	33
2.1.2.2 Outras operações que podem modificar a superfície do papel.....	37
2.1.3 DESEMPENHO EM MÁQUINA E IMPRIMABILIDADE	38
2.1.4 PAPEL PARA IMPRESSÃO <i>INKJET</i>	39
2.2 TIPOS DE IMPRESSÃO.....	40
2.2.1 IMPRESSÃO CONVENCIONAL	40
2.2.1.1 <i>Offset</i>	40
2.2.1.2 Flexografia	42
2.2.1.3 Rotogravura	43
2.2.2 IMPRESSÃO DIGITAL.....	44
2.2.2.1 Eletrofotografia	45
2.2.2.2 Impressão por jato de tinta	46
2.3 TINTAS PARA IMPRESSÃO	49
2.3.1 TINTAS PARA IMPRESSÃO CONVENCIONAL	49
2.3.2 TINTAS PARA IMPRESSÃO DIGITAL.....	50
2.3.2.1 Tintas para impressão eletrofotográfica.....	50
2.3.2.2 Tintas para impressão jato de tinta.....	50
2.4 ELEMENTOS DO ESTUDO DA INTERAÇÃO TINTA E PAPEL	52
2.4.1 MOLHAMENTO E PENETRAÇÃO DE LÍQUIDOS EM PAPEL	52
2.4.1.1 Espalhamento de um líquido na superfície do papel	53
2.4.1.2 Penetração do líquido.....	56
2.4.1.3 Migração ao longo da superfície das fibras	57
2.4.1.4 Absorção e difusão dentro das fibras	58
2.4.2 APLICABILIDADE DOS MODELOS EM IMPRESSÃO POR JATO DE TINTA.....	58
2.5 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DE SUPERFÍCIE.....	61
2.5.1 RUGOSIDADE	61

2.5.1.1	Definição.....	62
2.5.1.2	Métodos tradicionais de análise de rugosidade de papéis	64
2.5.1.3	Métodos perfilométricos.....	66
2.5.1.3.1	Instrumentos mecânicos	66
2.5.1.3.2	Instrumentos ópticos	67
2.5.1.4	Métodos por microscopia.....	71
2.5.2	POROSIDADE.....	74
2.5.2.1	Métodos tradicionais de análise de permeância ao ar em papéis	75
2.5.2.2	Métodos de análise de porosidade	77
2.5.2.2.1	Intrusão de mercúrio	78
2.5.2.2.2	Microtomografia	79
2.5.3	ÂNGULO DE CONTATO.....	80
2.5.3.1	Definição de ângulo de contato	80
2.5.3.2	Medições de ângulo de contato	82
2.5.3.3	Cálculo da energia de superfície	83
2.5.3.4	Influência da rugosidade e heterogeneidade química na determinação de ângulo de contato.....	85
2.5.4	ANÁLISE QUÍMICA DA SUPERFÍCIE	87
2.5.4.1	Espectroscopia por energia dispersiva	89
2.5.4.2	Espectroscopia Raman	90
3	METODOLOGIA.....	92
3.1	ENSAIOS PRELIMINARES PARA ESCOLHA DE AMOSTRAS.....	92
3.1.1	ANÁLISE DOS PAPÉIS VOLTADOS PARA IMPRESSÃO DIGITAL DISPONÍVEIS NO MERCADO.....	93
3.1.2	ANÁLISE DE SENSIBILIDADE DA AFM	97
3.2	ENSAIOS NAS AMOSTRAS ESCOLHIDAS.....	98
3.2.1	DESCRIÇÃO DAS AMOSTRAS	99
3.2.2	ANÁLISE DE FIBRAS	101
3.2.3	RUGOSIDADE	101
3.2.3.1	Métodos tradicionais de análise de rugosidade de papéis	101
3.2.3.2	Perfilômetro óptico por interferometria.....	102
3.2.3.3	Microscopia eletrônica de varredura.....	103
3.2.4	POROSIDADE.....	103
3.2.4.1	Métodos tradicionais de análise de porosidade e permeância ao ar em papéis	103
3.2.4.2	Intrusão de mercúrio.....	104
3.2.4.3	Microtomografia	104
3.2.5	ÂNGULO DE CONTATO.....	105
3.2.5.1	Ângulo de contato para líquidos padrões	105
3.2.5.2	Ângulo de contato para tinta de impressão <i>inkjet</i>	106
3.2.6	ANÁLISE QUÍMICA DA SUPERFÍCIE	106
3.2.6.1	Espectroscopia por energia dispersiva (EDS)	106
3.2.6.2	Espectroscopia Raman.....	107

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	108
4.1 ENSAIOS PRELIMINARES PARA ESCOLHA DAS AMOSTRAS	108
4.1.1 ANÁLISE DOS PAPÉIS VOLTADOS PARA IMPRESSÃO DIGITAL DISPONÍVEIS NO MERCADO.....	108
4.1.2 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE DA AFM	111
4.2 ENSAIOS NAS AMOSTRAS ESCOLHIDAS.....	119
4.2.1 ANÁLISE DAS FIBRAS	119
4.2.2 RUGOSIDADE	125
4.2.2.1 Métodos tradicionais de análise de rugosidade de papéis	125
4.2.2.2 Perfilômetro óptico por interferometria.....	127
4.2.2.3 Microscopia eletrônica de varredura.....	136
4.2.3 POROSIDADE.....	142
4.2.3.1 Métodos tradicionais de análise de porosidade e permância ao ar em papéis	142
4.2.3.2 Intrusão de mercúrio.....	143
4.2.3.3 Microtomografia	145
4.2.4 ÂNGULO DE CONTATO.....	151
4.2.4.1 Tensão superficial da tinta de impressão.....	151
4.2.4.2 Ângulo de contato.....	152
4.2.4.3 Cálculo de energia da superfície	167
4.2.5 ANÁLISE QUÍMICA DA SUPERFÍCIE	171
4.2.5.1 Espectroscopia por energia dispersiva (EDS)	171
4.2.5.2 Espectroscopia Raman.....	174
4.3 INFLUÊNCIA DAS PROPRIEDADES ANALISADAS NA MOLHABILIDADE E PENETRAÇÃO DE TINTA.....	180
4.4 COMPARAÇÃO ENTRE AS PROPRIEDADES	200
4.4.1 COMPARAÇÃO ENTRE OS MÉTODOS UTILIZADOS.....	201
4.4.2 COMPARAÇÃO ENTRE AS PROPRIEDADES	203
5 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS	211
REFERÊNCIAS.....	217
APÊNDICE A - DADOS DE POROSIMETRIA POR INTRUSÃO DE MERCÚRIO.....	233
APÊNDICE B – ÂNGULOS DE CONTATO E RAIOS DA GOTA.....	238
APÊNDICE C – CÁLCULOS DE ENERGIA DE SUPERFÍCIE.....	248

1 INTRODUÇÃO

1.1 PAPÉIS VOLTADOS PARA IMPRESSÃO JATO DE TINTA

A importância do processo de impressão digital vem crescendo constantemente, principalmente no mercado de impressão *inkjet* colorida, que inclui as áreas de embalagem, publicações e áreas especiais além, é claro, da chamada SoHo (*small office e home office*), ou seja, em escritórios ou uso doméstico.

São diversas as vantagens que tornam a impressão digital atraente, entre elas a impressão por demanda, a possibilidade de impressão de pequenas tiragens, incluindo personalização, e de dados variáveis.

Entre as tecnologias de impressão digital que dominam o mercado incluem-se a eletrofotografia e a impressão por jato de tinta, também chamada de impressão *inkjet*. As características do papel a serem consideradas no desenvolvimento dos papéis para cada uma dessas tecnologias são distintas. Enquanto que a impressão eletrofotográfica demanda da superfície características elétricas e de estabilidade dimensional, a impressão *inkjet* torna-se complexa por envolver a penetração e impregnação de tintas em superfícies quimicamente heterogêneas e com elementos de escala macro, micro e nanométrica.

O desenvolvimento tecnológico da impressão *inkjet* impulsiona os estudos de interação entre tinta e papel e seu desempenho, devido às maiores velocidades de impressão e expectativas em relação à qualidade de imagem.

A tecnologia de impressão *inkjet* baseia-se, predominantemente, em tintas em base aquosa contendo corantes e pigmentos e quantidades menores de outros ingredientes como solventes (glicol) e surfactantes e, portanto, demandam do papel propriedades em termos de molhabilidade, espalhamento e impregnação.

A penetração e impregnação de tinta no papel dependem de diversos fatores. O primeiro deles é o tamanho da gota de tinta, que determina o menor detalhe que

pode ser produzido em um sistema *inkjet*. Atualmente, gotas de três picolitros podem ser criadas de forma controlada. O tamanho final do ponto impresso por esta gota no papel pode ser facilmente determinado por um sistema de análise de imagem, porém o significado das interações dinâmicas de alta velocidade entre o papel e a tinta não pode ser determinado apenas pela qualidade final de impressão. Desta forma, faz-se necessária a proposição de mecanismos de interação tinta/papel e o conhecimento sobre superfície.

Porém, o papel é um material formado de uma rede de fibras individuais, cargas, aditivos e outros componentes, com características físicas e químicas distintas, que criam superfícies fisicamente e quimicamente heterogêneas. Além disso, em termos de escala, a superfície do papel possui características que podem ser descritas por parâmetros de escala macro a nanométrica.

Assim, para que a interação entre a tinta e o papel seja totalmente compreendida e para que a importância das propriedades dos papéis nesta interação seja analisada, os equipamentos utilizados na caracterização da superfície do papel voltado à impressão *inkjet* devem ser capazes de fornecer informações sobre a topografia, a porosidade e a distribuição dos elementos da superfície do papel, desde a escala macrométrica até a escala nanométrica, e também informações sobre a química da superfície.

1.2 OBJETIVO GERAL

Caracterizar as propriedades do papel que são importantes para a impressão por jato de tinta, desde o momento em que a tinta atinge a superfície do papel até a sua absorção.

1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Qualificar as propriedades do papel e identificar suas influências no espalhamento e absorção de líquidos em geral.

Caracterização das propriedades superficiais e porosimétricas do papel e verificação do grau de correlação entre os diferentes métodos de determinação das propriedades do papel relevantes para este estudo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Para compreender a importância da impressão *inkjet* e da interação entre tinta e fibra, esta revisão bibliográfica se iniciará pelo papel como substrato para impressão.

2.1 PAPEL COMO SUBSTRATO PARA IMPRESSÃO

Para que um material seja um bom substrato para impressão, este dependerá do método de impressão escolhido, porém, de maneira geral, a uniformidade e a capacidade de absorção e fixação da tinta são fatores imprescindíveis, em qualquer tipo de impressão.

Para uma melhor compreensão da origem das características dos papéis para impressão, será realizada uma breve revisão das matérias-primas utilizadas na fabricação de papel e dos processos de fabricação.

2.1.1 MATÉRIAS-PRIMAS

O papel é fabricado a partir de uma mistura de materiais fibrosos e não fibrosos, cuja composição dependerá do uso final do papel a ser fabricado.

2.1.1.1 Materiais fibrosos

Existem diversos materiais fibrosos que podem ser utilizados na fabricação de papel (Scott, 1995), desde fibras virgens provenientes de madeira, fibras celulósicas recicladas, fibras de algodão, fibras vegetais anuais (*non-wood*), fibras sintéticas, minerais e animais.

A maior fonte de fibras para a produção de papel é, sem dúvida, a pasta celulósica proveniente de fibras de madeira. No Brasil, em especial, devido às boas condições climáticas e de solo, a principal fonte de fibras para a indústria de celulose e papel,

são os eucaliptos (fibra curta). Hoje, o Brasil é o maior produtor mundial de celulose de eucalipto. Na Europa, predominam as coníferas.

As fibras longas (provenientes de coníferas) e as fibras curtas (de folhosas) diferem em suas dimensões, como largura e comprimento, e em outras características estruturais. Em relação ao comprimento, as fibras longas possuem tipicamente de 3-5 mm, enquanto que as fibras curtas possuem, em média, 1-2 mm de comprimento. As fibras de eucalipto podem chegar a 0,65 mm. Além dessa diferença, as fibras longas possuem largura maior (em média, 40 μm) que as fibras curtas (em média, 20 μm). Outra diferença existente é a função da fibra. Numa madeira, as fibras longas (coníferas) desempenham ambas as funções de reforço estrutural e condução de fluidos. As fibras curtas (folhosas) possuem função estrutural, porém os fluidos são conduzidos por outros elementos, denominados elementos de vaso.

A escolha da fibra na produção de um papel dependerá do seu uso final. De maneira geral, as fibras longas são utilizadas na fabricação de papéis que demandam maior resistência, como em embalagens, enquanto que as fibras curtas são utilizadas em papéis absorventes e em papéis para imprimir e escrever.

Nas aplicações gráficas, os papéis de fibra curta fornecem diversas características desejáveis como rigidez, lisura, estabilidade dimensional e absorção.

Quando observadas em microscópio óptico, as fibras apresentam-se como estruturas alongadas e pontiagudas. Porém, a fibra de madeira é uma estrutura complexa, formada por quatro camadas, de fora para dentro: parede primária (P), camada secundária 1 (S_1), camada secundária 2 (S_2) e camada secundária 3 (S_3). A Figura 2.1 mostra um esquema do arranjo das fibras na madeira e das camadas existentes na fibra.

Figura 2.1 – Esquema da organização da parede celular de uma fibra na madeira (Panshin e Zeeuw, 1970)

Quimicamente, a porção fibrosa do papel consiste em três classes de materiais: celulose, hemicelulose e lignina. Os extrativos, presentes na composição química da madeira, são removidos nos processos de obtenção de pasta celulósica. Algum residual destes compostos pode permanecer, o que pode causar problemas nos processos.

O principal constituinte da fibra de madeira é a celulose. “A celulose é um polissacarídeo formado por unidades do monossacarídeo β -D-glucose, que se ligam entre si através dos carbonos 1 e 4, dando origem a um polímero linear” (D’Almeida, 1988). O prefixo “D” refere-se à atividade óptica desta substância, de girar o plano de vibração da luz polarizada, no caso, para a direita. O prefixo β refere-se à formação de outro carbono quiral (moléculas que apresentam quiralidade não podem ser superpostas átomo a átomo) na molécula de glucose.

As moléculas de celulose tendem a formar ligações por pontes de hidrogênio intra e intermoleculares, o que confere rigidez das cadeias unitárias e formam a fibra vegetal pelo alinhamento das moléculas de celulose. Estas formam as microfibrilas,

que por sua vez formam as fibrilas, que se ordenam para formar as camadas das paredes celulares da fibra.

Há, portanto, uma distinção entre celulose e o monômero glucose, onde a glucose é um carboidrato solúvel em água com mutarrotação do grupo hidroxila no carbono anomérico e a celulose é um polímero insolúvel com uma rígida rede de ligações por pontes de hidrogênio.

As fibras, por sua vez, são constituídas de regiões cristalinas e amorfas. As regiões cristalinas possuem quatro polimorfos denominados: celulose I, II, III e IV. A celulose I é a forma natural encontrada na natureza e ocorre em duas formas alomórficas: I_α e I_β . A celulose II é a forma cristalina que ocorre após a recristalização ou mercerização com solução aquosa alcalina e é a forma cristalina mais estável. As celuloses III_I e III_{II} são obtidas pelo tratamento da celulose I e II com amônia líquida, respectivamente, e a celulose IV é o resultado do aquecimento da celulose III, com transformação geralmente parcial. A celulose amorfa é encontrada em abundância, geralmente incorporada com a celulose I (Kontturi, 2005).

Além de ser o principal material estrutural da fibra, a celulose (Figura 2.2) é importante para as características finais do papel devido à capacidade de atração entre as suas moléculas. Esta é a principal fonte de ligações entre fibras no papel.

Figura 2.2 – Estrutura da celulose

O segundo componente da fibra, em quantidade, é a hemicelulose. A hemicelulose, presente na parede celular das fibras, é uma mistura de polímeros polissacarídeos, com cadeias mais complexas, podendo ser ramificadas, formada por diversos monômeros. Suas unidades monoméricas podem ser glucose, arabinose, xilose,

manose e galactose e existem também grupamentos radicais em ramificações como grupos acetil e uronil que, ao se hidrolisar a madeira, geram ácido acético e urônico.

As hemiceluloses são polímeros nos quais participam pelo menos dois tipos de unidades de açúcar e o termo hemicelulose designa uma classe de componentes poliméricos presentes em vegetais fibrosos, sendo que cada componente possui propriedades peculiares. As hemiceluloses isoladas das madeiras mais importantes são: glucouranoxilanas, arabinoglucouranoxilanas, glucomananas, arabinogalactanas e galactoglucomananas (D'Almeida, 1988).

As hemiceluloses são mais solúveis e mais susceptíveis à degradação que a celulose, por serem amorfas. Porém, são responsáveis por diversas propriedades importantes das pastas celulósicas. Elas aumentam a absorção de água, a resistência do papel (pelo aumento da força de ligação por unidade de área) e o rendimento do processo de polpação (Biermann, 1996).

O terceiro componente é a lignina. A lignina é uma macromolécula tridimensional amorfa encontrada nas plantas terrestres, cuja função é de conferir rigidez, impermeabilidade e resistência a ataques microbiológicos e mecânicos aos tecidos vegetais. A lignina encontra-se entre as fibras, com maior concentração nas camadas externas e atua como um agente ligante, mas a lignina pode ser encontrada em maior quantidade nas camadas secundárias da fibra. Os processos químicos de obtenção de pasta celulósica têm por objetivo solubilizar e remover a lignina da madeira, para liberação das fibras que formarão o papel. Porém, nenhum método de obtenção de pasta celulósica consegue remover toda a lignina presente na madeira e, por isso, a pasta celulósica obtida apresenta coloração marrom.

2.1.1.2 Materiais não fibrosos

Na fabricação do papel, é necessário adicionar outros materiais além das fibras. Os tipos de materiais adicionados são função das características desejadas para o papel fabricado. O Quadro 2.1 lista os aditivos químicos mais comumente utilizados.

Os aditivos listados no Quadro 2.1 podem ser classificados em duas categorias: aditivos funcionais e auxiliares de processo. Os aditivos da primeira categoria são utilizados para dar ou aumentar uma propriedade ao papel. Os aditivos da segunda categoria auxiliam o bom desempenho dos aditivos funcionais ou a manutenção da limpeza e desempenho da máquina de papel.

Aditivos funcionais	Aplicação
Agentes de colagem	Aumentar a resistência à penetração de água pelo papel
Agentes de resistência a úmido	Aumentar a resistência a úmido do papel
Agentes de resistência a seco	Aumentar a resistência a seco do papel
Cor e tingimento	Adicionar cor e tintas ao papel
Cargas (ex. dióxido de titânio, carbonato de cálcio)	Melhorar as propriedades ópticas e de impressão do papel
Auxiliares de processo	Aplicação
Agentes de retenção	Aumentar a retenção de finos (fibras cortadas ou de menor dimensão) e cargas
Antiespumantes	Aumentar a drenagem e formação da folha, diminuir a sujeira (pintas); evitar a formação de espuma e problemas de depósito
Agentes de controle microbiológico	Controle de crescimento de limo e outros micro-organismos
Agentes de controle de pitch (depósitos de resina)	Prevenir deposição e acúmulo de pitch
Auxiliares de drenagem	Aumentar a velocidade de remoção de água
Auxiliares de formação	Melhorar a distribuição das fibras no papel pela diminuição da floculação de fibras

Quadro 2.1 – Diferentes tipos de aditivos químicos utilizados na fabricação de papel

Dentre os aditivos funcionais, para o caso de papéis para impressão, citam-se os agentes de colagem e as cargas, que influenciam os papéis para impressão *inkjet*.

As fibras obtidas nos processos descritos acima são altamente hidrofílicas, devido à habilidade da água em formar ligações com os grupos hidroxila da superfície do papel. A colagem é um tratamento que deixa o papel mais resistente à penetração de líquidos, como água e tinta de impressão, tornando-o adequado para certas finalidades, além de preservar certas características, como, por exemplo, a rigidez.

Existem dois tipos de colagem no papel: a interna e a superficial (Pires et al., 1981):

- a colagem interna é um processo onde agentes químicos são adicionados à massa a ser usada na fabricação do papel, para se depositarem sobre as fibras,

com o propósito de controlarem a penetração de líquidos depois de sua fabricação ou acabamento;

- a colagem superficial envolve aplicação de suspensões de substâncias formadoras de película na superfície das folhas de papéis já formados ou em fase de acabamento. A colagem superficial é feita para controlar a porosidade, melhorar a resistência superficial, evitando a formação de pó, e aumentar a resistência ao arrepelamento.

Na colagem interna, o objetivo é desenvolver a resistência à penetração de líquidos em toda a estrutura do papel, enquanto na colagem superficial, este efeito fica restrito às camadas mais externas.

A colagem interna mais tradicional é feita, desde 1807, com cola de breu e sulfato de alumínio. Estes trabalham juntos para tornar as fibras do papel menos receptivas à água. Para ótima eficiência de colagem com estes materiais, o pH do meio deve ser mantido na faixa de 4,5 a 5,5, isto é, ácido: daí o termo “papel ácido”.

Uma desvantagem de se fabricar o papel sob condições ácidas é a chamada hidrólise ácida, que é o principal mecanismo de degradação das suas propriedades físicas e ópticas. Ela causa amarelamento (reversão de alvura) e redução das propriedades de resistência do papel.

A utilização de cargas minerais, que promovem a alcalinização do meio na fabricação de papel e aumentam a sua alvura e resistência, exige o uso de agentes de colagem interna que possam ser utilizados em meio alcalino. Para isto, foram desenvolvidos pelo menos dois tipos de agentes de colagem interna para o processo alcalino: o AKD – Dímero de Alquil Ceteno e o ASA – Anidrido Alquenil Succínico.

Para que a colagem interna seja efetiva, os agentes de colagem devem ser retidos e devidamente distribuídos na superfície das fibras.

Soluções para colagem superficial consistem em amidos modificados ou algum outro hidrocolóide ou copolímeros acrílicos. Agentes de colagem superficial são moléculas anfipáticas, com terminações hidrofílicas e hidrofóbicas. O agente de colagem cobre

a celulose e forma um filme, com a cauda hidrófila de frente para a fibra e a cauda hidrofóbica voltada para fora, criando uma superfície hidrofóbica.

As cargas são os aditivos mais utilizados em termos de toneladas de material consumido anualmente. Os materiais mais utilizados como cargas minerais são: o caulim, o carbonato de cálcio e o dióxido de titânio.

O objetivo das cargas é melhorar a aparência do papel como o brilho e as características voltadas à impressão como a lisura e a opacidade. Porém, o uso das cargas pode levar a uma diminuição da resistência do papel.

Algumas das características desejáveis das cargas são: tamanho reduzido (0,3 a 2,0 μm), alto índice de refração (1,5 a 2,5), absorvidade de tinta, alta alvura e baixa abrasividade.

2.1.2 PROCESSO DE OBTENÇÃO DE FIBRAS CELULÓSICAS

2.1.2.1 Tipos de processo

A princípio, qualquer matéria-prima fibrosa pode ser usada na fabricação de papel. No entanto, poucas delas mostraram-se utilizáveis industrialmente. Como já mencionado, a maior parte dos papéis produzidos industrialmente provém de fibras de madeiras, por meio dos processos de polpação.

Existem três tipos básicos de processos de polpação:

- mecânico
- químico
- semiquímico

A Tabela 2.1 resume as principais características dos três tipos de processo de polpação (Scott, 1995):

Tabela 2.1 - Principais características dos diferentes tipos de processos de polpação

Processo	% total produção	Espécie de madeira	% rendimento	Vantagens	Desvantagens
Químico (Kraft)	80	Todas	40-50	- Alta resistência - Cozimento rápido - Recuperação química possível	- Dificuldade de branqueamento - Alto custo
Semiquímico	9	Fibra curta	65-85	- Resistência à compressão	- Aplicações limitadas
Mecânico (alto rendimento)	11	Fibra longa	90-95	- Baixo custo - Boa imprimabilidade - Rendimento alto	- Envelhecimento - Baixa resistência

A madeira, no processo mecânico, é alimentada na forma de toras e utiliza apenas o atrito mecânico para produzir a pasta celulósica. Nenhum tipo de reagente químico é utilizado, apenas água e vapor. Podem ser utilizados reagentes químicos e/ou calor nos chamados pré-tratamentos. A pasta celulósica obtida por este processo tem praticamente a mesma composição química da madeira utilizada. Pastas celulósicas obtidas deste modo são empregadas na fabricação de papel que não exige alta permanência, como, por exemplo, papel jornal e papéis de baixa gramatura revestidos, para revistas.

Os papéis produzidos por processo mecânico, em geral, são altamente opacos, o que é desejável do ponto de vista gráfico. Porém, a presença de lignina torna o papel pouco resistente e as suas qualidades ópticas são afetadas quando exposto a luz (envelhecimento).

Na polpação química, as madeiras são alimentadas em um digestor na forma de cavacos, para facilitar a penetração dos reagentes químicos. A polpação química libera as fibras da madeira pela reação com a lignina que mantém as fibras unidas. Como resultado destas reações químicas, a lignina é solubilizada até o ponto em que as fibras se separam com um leve tratamento mecânico. Na polpação química mais utilizada hoje, o processo Kraft ou ao sulfato, os cavacos (pedaços de madeira cortados em um picador, de formato e tamanho estabelecidos) são cozidos em alta temperatura e pressão na presença de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio.

A pasta celulósica obtida por este processo tem composição química bem diferente da madeira utilizada, pois grande parte do material indesejável é dissolvida. As fibras são mantidas praticamente intactas e são capazes de produzir papéis mais resistentes que os papéis produzidos por processo mecânico.

Pastas celulósicas obtidas pelo processo químico originam papéis de alta qualidade, como, por exemplo, o papel Kraft, manufaturado com pasta celulósica química não branqueada, e o *offset*, manufaturado com pasta celulósica química branqueada.

O processo semiquímico combina os dois tipos de processos descritos acima para liberar as fibras.

Em todos os processos descritos, a pasta celulósica obtida possui coloração marrom, devido à presença de lignina residual. No entanto, para muitas aplicações, são requeridos papéis brancos. Assim, quando necessário, a pasta celulósica passa por uma etapa de branqueamento. Em um processo industrial, o branqueamento é geralmente realizado em diversas etapas, com reagentes diferentes, que removem a lignina ou a convertem para uma forma incolor. Entre os reagentes químicos utilizados, estão: dióxido de cloro, hidróxido de sódio, peróxido de hidrogênio, oxigênio e ozônio.

Como pode ser visto na Tabela 2.1, cada tipo de processo tem suas vantagens e desvantagens. Consequentemente, diferentes tipos de processo são utilizados na produção de diferentes tipos de papéis.

Para que as fibras obtidas após a polpação e o branqueamento possam ser utilizadas para fabricar papel, a capacidade de ligação e entrelaçamento das fibras deve ser aumentada na etapa de refino. O refino é o tratamento mecânico das fibras, que causa a sua modificação, tornando-se então apta para a formação do papel.

Segundo Fardim e Duran (2003), os efeitos primários do refino são a fibrilação interna e externa e o corte das fibras. Durante a fibrilação interna, ocorre uma modificação na organização da parede da fibra, com o aumento da largura da fibra e

a diminuição da coesão entre as camadas estruturais. Como consequência, a flexibilidade e a ligação entre as fibras aumentam.

A fibrilação externa causa delaminação das camadas superficiais que contribuem para as ligações entre fibras e também a retenção de finos, pigmentos e partículas coloidais quando da produção de papel. Os efeitos secundários são a compressão da fibra no sentido longitudinal, mudanças na forma e danos na superfície das fibras.

O papel consiste em uma trama de fibras, formada em uma tela, a partir de uma suspensão aquosa e mantida unida por pontes de hidrogênio.

A formação do papel envolve as etapas abaixo descritas:

- 1) Formação: deposição de fibras de uma suspensão aquosa sobre uma tela;
- 2) Drenagem: retirada de água por forças como a gravidade ou diferença de pressão mantida por uma coluna de água;
- 3) Prensagem: remoção da maior quantidade possível de água da folha de papel antes de submetê-la à secagem por calor;
- 4) Secagem: secagem por ar ou secagem da folha de papel sobre uma superfície aquecida.

A máquina de papel é um equipamento para formação contínua, retirada de água, prensagem e secagem do papel. O tipo mais comum de máquina de papel é a de mesa plana, onde uma suspensão diluída de fibras (tipicamente 0,3 a 0,6% de consistência) é depositada sobre uma mesa de tela metálica. A água é removida por gravidade ou pela diferença de pressão desenvolvida por rolos da mesa, ou por equipamentos de sucção. Mais água é retirada na seção de prensas até a consistência de 35-55%. Finalmente, a folha é seca por aquecimento com vapor na seção de secagem.

A pasta celulósica deve ser depositada na tela em uma consistência muito baixa, para garantir a boa formação do papel, ou seja, para que haja uma distribuição uniforme das fibras, desenvolvendo uma espessura uniforme. A função da máquina de papel é retirar a água que foi adicionada para garantir a uniformidade do papel.

2.1.2.2 Outras operações que podem modificar a superfície do papel

As etapas pós-formação do papel mais importantes, que podem afetar a superfície do mesmo, são: a calandragem, a supercalandragem, a colagem superficial e o revestimento (Scott, 1995).

Calandragem

Depois da seção de secagem, o papel é pressionado por cilindros de aço aquecidos para se obter qualidade superficial, um processo chamado de calandragem. O papel é então enrolado em grandes bobinas chamadas de rolo jumbo.

Nestas condições, sob pressão e aquecido, o papel pode ser comprimido e a rugosidade da superfície diminui.

Supercalandragem

A supercalandragem é uma operação de acabamento de papel que consiste em um grau adicional de calandragem realizado em uma máquina especial, que não está ligada à máquina de papel. O papel supercalandrado possui um acabamento de alto brilho, sendo que a extensão da supercalandragem determina a extensão do brilho. A supercalandra é uma série vertical de rolos, alternadamente de aço polido duro e de um material resiliente. O rolo de aço é pressionado fortemente contra o rolo macio, que tende a se deformar. Como a folha passa por entre os dois tipos de rolos (*nip*), o movimento relativo entre o rolo de aço e o rolo macio tende a transmitir uma ação de polimento à superfície do papel.

Colagem superficial

Os processos de calandragem e supercalandragem são tratamentos que alteram a natureza das fibras da superfície, sem adição de nenhum composto. Já a colagem superficial, como já discutido anteriormente, e o revestimento envolvem a adição de outras substâncias à superfície do papel.

Como já discutido, a colagem superficial envolve a adição de substâncias, como o amido, para aumentar a resistência à penetração de água pelo papel. Isto ocorre pelo preenchimento dos poros e capilares pelo agente de colagem superficial. Ao

mesmo tempo, a colagem superficial auxilia no aumento da resistência superficial do papel, pelo aumento do grau de ligação entre as fibras.

A colagem superficial é realizada pelo chamado *size press*, ou prensa de colagem, que é composto por dois rolos, que podem possuir diversas configurações (vertical, horizontal, *gate roll*, etc.).

Revestimento

Papel revestido é aquele que foi recoberto por uma fina camada de pigmentos minerais, aderidos ao papel base por uma substância adesiva. O processo de revestimento pode ocorrer em máquina (linha) ou em uma operação fora de máquina.

O revestimento é uma mistura complexa de ingredientes, que podem ser divididos em três categorias: pigmentos, adesivos e aditivos. Os pigmentos (tipicamente 85% do peso total do revestimento) fornecem as características desejáveis de um revestimento em termos de espalhamento de luz e absorção de tintas. Os adesivos mantêm as partículas de pigmentos agregadas e ligadas ao papel base e os aditivos são empregados para conferir características especiais desejadas e para controlar a maquinabilidade da etapa de revestimento. O revestimento é aplicado pelos chamados *coaters* e, em seguida, há a etapa de secagem (Scott, 1995).

2.1.3 DESEMPENHO EM MÁQUINA E IMPRIMABILIDADE

Dois termos são utilizados para qualificar o desempenho de um papel na impressão, seja qual for o tipo: desempenho em máquina e imprimabilidade, em inglês, *runnability* e *printability*, respectivamente. O primeiro está relacionado com a eficiência com a qual o papel pode ser impresso e manuseado na impressora e o segundo termo está relacionado com a reprodução de imagens e qualidade de impressão.

O desempenho em máquina é afetado pelas características físico-mecânicas do papel e pela velocidade e modo de alimentação. A presença de defeitos no papel,

como ondulações, rasgos, cortes e outras irregularidades, pode acarretar em atolamento do papel ou quebra do papel em máquina, prejudicando o desempenho da impressão. Outras características do papel, como baixa gramatura e baixa resistência à tração, também podem levar a quebras do papel em máquina. Em geral, para que o papel tenha um bom desempenho, é desejável que ele seja uniforme e sem defeitos.

Em relação à imprimabilidade, esta está relacionada com a qualidade de impressão e com a interação entre tinta e papel. Por sua vez, a qualidade de impressão está relacionada com a capacidade da superfície do papel em aceitar a tinta de uma maneira uniforme e reproduzir, fielmente, as imagens.

2.1.4 PAPEL PARA IMPRESSÃO *INKJET*

Para Morrison (2005), há um paradoxo no uso do papel como substrato na impressão *inkjet*: este tipo de impressão não possui um bom desempenho no substrato mais comum de todos, que é o papel. Isto ocorre, pois tintas para impressão *inkjet* devem ter baixa viscosidade, suficiente para serem ejetadas pelos orifícios das cabeças de impressão, e o espalhamento da tinta na superfície depende de como a água, óleo ou solvente é absorvido e da velocidade de fixação da cor na superfície.

O corante (ou pigmento) deve ser imobilizado rapidamente na superfície do papel. Porém, a absorção de tinta não pode ser tão rápida a ponto de causar baixa densidade óptica ou “vazar” para o outro lado do papel, nem pode ser tão lenta que cause o espalhamento da tinta e, conseqüentemente, sangramento na sobreposição de cores ou má definição de bordas.

Estas exigências, aliadas ao desenvolvimento das tecnologias de impressão *inkjet*, que levam a velocidades de impressão cada vez maiores, fazem com que o estudo dos parâmetros que afetam o processo de absorção de tinta em papel ganhe importância.

A partir do conhecimento destes parâmetros e do mecanismo de penetração e impregnação de tinta no papel, será possível controlar e otimizar a qualidade da impressão *inkjet*.

2.2 TIPOS DE IMPRESSÃO

A chamada “imprensa” teve início por volta de 1439 com a invenção da primeira máquina de impressão por tipos móveis, a tipografia, por Johannes Gutenberg. Hoje, os métodos mais utilizados na impressão são os convencionais: *offset*, flexografia, e a rotogravura e os digitais: eletrofotografia e impressão *inkjet*.

Cada tipo de impressão exige tipos específicos de tintas, especialmente projetadas para serem corretamente aplicadas e terem um bom desempenho. Apesar de serem muito diferentes em composição, as tintas para impressão em papel são compostas por pigmentos, ligantes e solventes ou óleos. Já as mídias mais comuns em impressão são o papel e o cartão.

2.2.1 IMPRESSÃO CONVENCIONAL

Os processos de impressão convencionais são caracterizados por utilizarem chapas de impressão não variáveis. O tipo de chapa de impressão define o tipo de impressão. Dentre os tipos de impressão convencionais citados anteriormente, a impressão *offset* é a que possui maior cota do mercado, com cerca de 50,5%, porém esta porcentagem está decrescendo devido à expansão do mercado de impressão digital. Segundo Yu et al. (2007), a estimativa é que a impressão *offset* deva sofrer uma queda de receita, no período de 2000 a 2015, de aproximadamente 48%.

2.2.1.1 *Offset*

A litografia *offset*, ou simplesmente *offset*, é baseada no princípio de que tinta e água não se misturam. As imagens (palavras e ilustrações) são colocadas em chapas que são umedecidas em água e depois em tinta. Na impressão *offset* tradicional, as áreas sem imagens são hidrofílicas e nas áreas com imagem, a adesão entre a tinta e a superfície é fraca. A imagem é então transferida a uma placa de borracha (blanqueta) e dela para um papel. Por isso, esse processo é chamado “*offset*” (fora de lugar), uma vez que a imagem não passa direto da chapa para o papel.

A chapa pode ser sensibilizada diretamente pelo processo *direct to plate* (gravação a laser) ou por utilização de um fotopolímero (fotolito) que polimeriza quando exposto à luz durante a formação da imagem.

A Figura 2.3 mostra um esquema de uma unidade de impressão *offset*. É necessária uma unidade para cada cor. O esquema mostra apenas o cilindro entintador, sem mostrar o cilindro com água, para facilitar a visualização.

Figura 2.3 – Esquema de uma unidade de impressão *offset*

As impressoras *offset* podem ser planas ou rotativas, dependendo da tiragem. Nas impressoras planas, a alimentação é feita por folhas individuais, enquanto que nas rotativas a alimentação é feita continuamente, por bobinas de papel. A impressão por hora encontra-se na faixa de 15 000 folhas para modernas impressoras planas e em 40 000 para modernas impressoras rotativas.

A impressora rotativa utiliza tintas frias (*coldset*) e de secagem com aquecimento (*heatset*). A secagem das tintas *coldset* se dá por penetração no papel e é utilizada na impressão de papéis não revestidos, como os jornais. As tintas *heatset* são utilizadas para papéis de maior qualidade, como revistas e papéis finos, e necessitam de uma unidade de secagem por ar quente para remoção dos solventes da tinta e rolos para resfriamento. As impressoras planas utilizam tintas que secam pela absorção dos solventes da tinta no papel, seguida da polimerização dos

ligantes. Estas impressoras também podem utilizar unidades de secagem para agilizar o processo (Ström, 2009).

2.2.1.2 Flexografia

É um método de impressão rotativa, onde a imagem na placa de impressão (ou rolo) é colocada em um plano mais alto que a área sem impressão, ou seja, em alto relevo. A placa ou rolo com a imagem (clichê) é feita de borracha flexível, que permite a impressão em superfícies rugosas como cartões para embalagem, ou de polímero (geralmente, fotopolímero) que fornece impressões de maior qualidade em mídias com superfícies lisas.

A área com imagem recebe tinta de um cilindro *anilox*, que possui núcleo geralmente construído de aço ou alumínio e cuja superfície, de material cerâmico, é formada por cavidades ou células que realizam a dosagem da tinta e que formam linhas com ângulos de 30, 45 ou 60 graus em relação ao eixo do cilindro. O excesso de tinta é retirado por uma lâmina dosadora ou pelo cilindro tomador, que aplica tinta no cilindro anilox. O cilindro de impressão gera uma leve pressão, somente o suficiente para a transferência da tinta (Figura 2.4). Assim como a impressão *offset*, a impressão flexográfica pode ser plana ou rotativa.

Figura 2.4 – Esquema de uma unidade de impressão flexográfica

Diferentemente da impressão *offset*, a flexografia e a rotogravura utilizam tintas líquidas, que possuem baixa viscosidade. As tintas para impressão flexográfica possuem grande quantidade de solvente e a imagem é seca após cada unidade de impressão, enquanto que na impressão *offset* a unidade de secagem é posicionada após a última unidade de impressão (Ström, 2009).

2.2.1.3 Rotogravura

Rotogravura é um processo de heliogravura, por impressão direta, cujo nome deriva da forma cilíndrica e do princípio rotativo das impressoras utilizadas.

O princípio da impressão de rotogravura consiste na gravação de pequenos alvéolos na superfície de um cilindro metálico revestido com cromo. A tinta é transferida para o cilindro de impressão por vários métodos, como, por exemplo, por pulverização, por imersão em uma cuba com tinta ou por um cilindro intermediário. A tinta então é raspada da superfície do cilindro deixando uma quantidade suficiente dentro desses minúsculos alvéolos. O substrato a ser impresso (papel, alumínio ou plástico) é pressionado por um rolo de borracha contra a superfície do cilindro. A tinta é então transferida dos alvéolos para a superfície do material que está sendo impresso (Figura 2.5).

Figura 2.5 – Esquema de uma unidade de impressão por rotogravura

Uma unidade de secagem é colocada após cada unidade de impressão. Quando uma secagem rápida é exigida, utiliza-se tolueno como solvente nas tintas para rotogravura. A maior desvantagem do método é o alto valor dos cilindros de impressão.

2.2.2 IMPRESSÃO DIGITAL

Segundo Yu et al. (2007), entende-se por mercado de impressão digital aquele que opera com processos de impressão que utilizam arquivos digitais como entrada e que não usam chapas ou matrizes físicas para transferência de imagem em fases determinadas do processo. Isto permite a impressão de dados variáveis, que por sua vez, possibilitam a produção de materiais personalizados para malas diretas, catálogos, etc. e a impressão de baixas tiragens.

As impressões de baixas tiragens são economicamente inviáveis para o método de impressão *offset* devido ao alto custo para a elaboração e manufatura da matriz e da grande perda de material no ajuste inicial da impressora.

Segundo Ström (2009), as desvantagens da impressão digital em relação à impressão convencional são: a menor velocidade, menor qualidade da impressão e o maior custo para grandes tiragens (acima de 1 000 cópias).

Os principais tipos de impressão digital são: a eletrofotografia e a impressão *inkjet*. Destes, o processo de impressão *inkjet* é o que apresenta o crescimento mais rápido, com uma taxa de crescimento acima de 20% ao ano (Smyth, 2005). Portanto, os desenvolvimentos mais dinâmicos e inovadores devem ser encontrados nesta área. A projeção, segundo Smyth (2005), é que em 2015 existam impressoras *inkjet* comerciais de alta qualidade capazes de imprimir até 20 000 páginas por minuto (inicialmente em uma cor, como processo híbrido).

2.2.2.1 Eletrofotografia

A impressão eletrofotográfica é chamada também de eletrofotografia a *laser* ou simplesmente *laser*, devido ao uso deste, no início do desenvolvimento do método, para a criação da imagem no tambor fotocondutor (Figura 2.6). Hoje, o *laser* é substituído, na maioria dos equipamentos, por LED (diodo emissor de luz).

Este tipo de impressão baseia-se no fenômeno de que certos materiais são isolantes elétricos quando mantidos no escuro, mas são condutores de corrente elétrica quando expostos à luz (Yu et al., 2007). A impressão ocorre em cinco etapas: 1) geração da imagem, onde ocorre o carregamento eletrostático do fotocondutor; 2) aplicação do *toner*, no qual as partículas carregadas de *toner* são direcionadas ao fotocondutor; 3) transferência da imagem (*toner*) para o suporte (papel); 4) fusão da imagem no suporte; e 5) limpeza e remoção do *toner* residual da superfície do cilindro.

Devido às características distintas deste tipo de impressão, as propriedades exigidas dos papéis para um bom desempenho em máquina e boa imprimabilidade são bastante distintas das propriedades exigidas para um papel voltado à impressão *inkjet*.

Figura 2.6 – Esquema de uma unidade de impressão eletrofotográfica (Sprycha, 2006)

2.2.2.2 Impressão por jato de tinta

Segundo a norma ABNT NBR 14934:2003: Tecnologia gráfica - Terminologia das artes gráficas - Parte 1: Termos fundamentais, a impressão por jato de tinta ou *inkjet* é definida como o sistema de impressão que utiliza “um jato de microgotas de tinta controlado por dados digitais, para projetar áreas de grafismo sobre um suporte (papel) empregando processos de impressão, tais como de fluxo contínuo ou sob demanda, aproveitando técnicas térmicas, eletrostáticas, piezelétricas e outras”.

A primeira aplicação da tecnologia *inkjet* foi realizada pela Siemens-Elema AB em 1952 (Ström, 2009). Em 1976, a IBM lançou uma impressora *inkjet* baseada em sistema contínuo e a Siemens lançou a primeira impressora baseada no sistema sob demanda. As impressoras *inkjet* se popularizaram como impressoras pessoais com o lançamento da impressora *Deskjet* pela HP, em 1988.

Mecanismos de impressão *inkjet*

A impressão *inkjet* baseia-se na formação de uma gota que forma um pixel na superfície do substrato (papel, plástico, etc.). Para a formação da gota, existem dois métodos: contínuo e o método sob demanda (DOD ou *drop-on-demand*).

No método contínuo, um fluxo de líquido é ejetado de um recipiente através de um pequeno orifício. Este fluxo é quebrado em pequenas gotas quando submetido a uma alta frequência vibracional (na faixa de 50kHz a 175kHz). Após serem carregadas eletricamente, as gotas podem ser desviadas com um defletor eletrostático. As gotas não defletidas são recirculadas. Os sistemas de deflexão podem ser binários ou múltiplos. Em um sistema de deflexão múltipla, as gotas são carregadas e defletidas em níveis diferentes, sendo que apenas um orifício de impressão pode gerar uma pequena linha.

Segundo Hudd (2010), as vantagens do método contínuo são a capacidade de impressões de alta velocidade e a alta velocidade da gota (da ordem de 25 m/s), que permite que a distância entre a cabeça de impressão e o substrato seja maior, algo que pode ser útil em aplicações industriais. Além dessas vantagens, no método

contínuo, é possível o uso de solventes voláteis, permitindo uma secagem rápida, o que auxilia na adesão no substrato.

Entre as desvantagens do método, estão a relativa baixa resolução, a alta manutenção e a percepção de que o método é danoso ao meio ambiente devido ao uso de tintas à base de solventes voláteis. Outra limitação é o uso de líquidos que podem ser carregados eletricamente.

No método *drop-on-demand* (Figura 2.7), as gotas de tinta são expelidas por pequenos orifícios (*nozzle*) e direcionadas imediatamente ao substrato, somente quando requeridas. Basicamente, baseiam-se na formação de gota pela criação de um pulso de pressão. A maneira como a pressão é criada é que define o tipo de DOD. Os métodos DOD são divididos em térmico, piezelétrico e eletrostático.

Figura 2.7 – Esquema de uma unidade de impressão *inkjet* DOD (Sprycha, 2006)

As DODs mais comuns utilizam calor para vaporizar uma pequena quantidade de tinta à base de água em um compartimento para formar uma bolha (*bubble jet*). Com um pulso de uma corrente de alguns microssegundos aplicado a um aquecedor, o calor é transmitido da superfície do aquecedor para a tinta. A tinta torna-se superaquecida à temperatura crítica para nucleação da bolha. Para tintas à base de água, esta temperatura é de, aproximadamente, 300°C (Le, 1998). Quando a nucleação ocorre, uma bolha de vapor de água expande instantaneamente, forçando a saída da tinta para fora do orifício. Após a formação da gota de tinta, a bolha colapsa na superfície do aquecedor. Todo o processo de formação da bolha e colapso dura menos de 10 μ s.

As vantagens do método são o potencial para criação de gotas de tamanho reduzido e alta densidade de orifícios, o que leva a dispositivos mais compactos, menores cabeças de impressão e menores custos. A principal desvantagem está relacionada com a limitação dos fluidos que podem ser utilizados. Ao mesmo tempo em que deve ser capaz de ser evaporado, o fluido deve resistir às altas temperaturas locais, que podem levar à formação de camadas rígidas nos elementos resistivos. A formação destas camadas, por sua vez, leva à redução da eficiência e da vida útil da cabeça de impressão (Hudd, 2010).

Outras DODs trabalham com um dispositivo piezelétrico, utilizando pulsos de pressão para expelir a tinta. Os pulsos de pressão são gerados com precisão por cristais piezelétricos. A deformação do cristal piezelétrico causa uma alteração no volume de tinta no compartimento, criando uma onda de pressão que se propaga em direção ao orifício. Esta onda de pressão supera as forças de tensão do menisco da tinta, de maneira que a gota de tinta possa ser formada. Quando a gota é formada, a pressão deve ser suficiente para expeli-la (Le, 1998).

As vantagens da tecnologia piezelétrica incluem o alto nível de liberdade de desenvolvimento das tintas e a longa vida das cabeças de impressão. Entre as desvantagens, está o alto custo de produção das cabeças de impressão e *hardwares* envolvidos (Hudd, 2010).

O método eletrostático é caracterizado pela produção de uma gota através de um orifício pela ação de um campo eletrostático. Este campo, atuando entre um eletrodo e o orifício atrai as cargas livres da tinta para a sua superfície de tal maneira que uma gota é produzida quando a força eletrostática excede a tensão superficial do líquido.

O método eletrostático permite a impressão com tintas mais concentradas e a resolução alcançada não depende diretamente do diâmetro do orifício, sendo possível obter resoluções potencialmente maiores que no método piezelétrico. Além disso, podem-se produzir gotas pequenas mesmo utilizando pigmentos, pois o tamanho da gota é controlado pela voltagem no ponto de ejeção e pelas propriedades das partículas. Como o material de impressão é significativamente

concentrado nas gotas ejetadas, há também o potencial de se obter imagens de alta densidade óptica. Entre as desvantagens, estão a limitação do uso de fluidos condutores e o atual alto custo de implementação da tecnologia (Hudd, 2010).

Há ainda as cabeças de impressão baseadas em MEMS - sistemas microeletromecânicos, mas ainda são baseadas em configurações térmicas ou piezelétricas.

2.3 TINTAS PARA IMPRESSÃO

As tintas para impressão são misturas complexas de diferentes compostos químicos, cujas formulações variam com o tipo de impressão e substrato a ser impresso. De um modo geral, as tintas podem ser divididas em duas classes: tintas para impressão convencional e tintas para impressão digital.

2.3.1 TINTAS PARA IMPRESSÃO CONVENCIONAL

As tintas de impressão convencional possuem três componentes principais: veículo, pigmentos e aditivos.

O veículo age como transportador do pigmento e ligante na fixação deste ao substrato, desde o tinteiro até a superfície do papel ou outro substrato de impressão. O veículo é formado pela resina solubilizada em solventes aromáticos ou alifáticos. As resinas, por sua vez, são polímeros de médio ou alto peso molecular, forma amorfa e composição orgânica. Os solventes são hidrocarbonetos (aromáticos ou alifáticos) de baixo ponto de ebulição.

O pigmento confere a cor sólida que é visível na tinta. A maioria dos pigmentos é composta de compostos químicos que podem conter traço de metais, como o cádmio, bário, cromo, cobre ou zinco, dependendo da cor. A tinta preta é obtida do negro de fumo. Pigmentos brancos, como dióxido de titânio, também podem ser utilizados para ajustar as características de cor das tintas.

As tintas também contêm aditivos, tais como: ceras, dispersantes, agentes de secagem, biocidas e antiespumantes, para modificar o desempenho da impressão e para transmitir qualquer característica especial desejada.

2.3.2 TINTAS PARA IMPRESSÃO DIGITAL

As formulações das tintas para impressão digital dependem, assim como as tintas para impressão convencional, do tipo de impressora a ser utilizada e do uso final, como em impressões de livros ou pôsteres para exibição em ambiente externo.

2.3.2.1 Tintas para impressão eletrofotográfica

Em eletrofotografia, utiliza-se o *toner*, que é um agregado de matérias-primas, como polímeros, pigmentos, ceras, etc. Os pigmentos são responsáveis pela coloração do *toner*; a cerâmica ou sílica é responsável pelo armazenamento da carga estática e triboelétrica das partículas de *toner*; as resinas são responsáveis por fixar permanentemente as partículas de *toner* na folha de papel; o óxido de ferro (magnetita) age como um agente de revelação, responsável pela retirada do *toner* do reservatório e as ceras agem como agentes de lubrificação.

O *toner* pode ser líquido ou seco. *Toners* líquidos são, basicamente, uma mistura de partículas corantes líquidas ou resinas acrílicas. As partículas possuem cerca de 1-2 μm . Os *toners* secos são constituídos por um pó termossensível, geralmente estireno-acrilato ou poliéster e possuem partículas de cerca de 6-10 μm .

2.3.2.2 Tintas para impressão jato de tinta

Segundo Le (1998), a tinta é o componente mais crítico de uma impressão *inkjet*. Isto porque a química e a formulação da tinta determinam as características da ejeção da gota e a confiabilidade do sistema de impressão e, juntamente com as características do substrato, comanda a qualidade da imagem impressa.

Existem três tipos principais de tintas para impressão *inkjet*: base aquosa, não aquosa (óleo/solvente) e tintas com mudança de fase (*hot melt* / curáveis em UV).

Para uma típica impressora em SoHos, a tinta (base aquosa) é composta por: 2-5% (em peso) de tintura (corante ou pigmento), 2-5% de surfactante e aditivos, 30% umectante (etileno glicol ou dietanolamina) e 65% de água (Lee et al., 2002). Para que a tinta possa ser ejetada da cabeça de impressão, ela deve ter viscosidade abaixo de 25 cP, geralmente abaixo de 20 cP, com comportamento newtoniano (Magdassi, 2010).

As tinturas nas tintas para *inkjet* são à base de corantes ou pigmentos. O corante é totalmente dissolvido no fluido, enquanto que o pigmento é composto de partículas sólidas dispersas (Svanholm, 2007).

Segundo Hudd (2010), as tintas base aquosa possuem a vantagem de possuírem um custo relativamente baixo e serem mais ecológicas, mas em escala industrial são pouco utilizadas, pois estas tintas requerem substratos porosos ou especialmente tratados e a tinta tende a não aderir em superfícies não porosas. Além disso, muitas cabeças de impressão industriais, piezelétricas, são incompatíveis com tintas de base aquosa. Porém, a tendência é de uma maior introdução deste tipo de tinta em escala industrial, devido ao uso da impressão *inkjet* para deposição de fluidos biológicos ou para contato com alimentos, de base aquosa.

As tintas à base de solvente são utilizadas, tradicionalmente, para aplicações em grande formato devido à sua alta qualidade de impressão, durabilidade da imagem e a variedade de substratos compatíveis. As vantagens incluem a aderência a vários substratos e o rápido tempo de secagem. As desvantagens são: as questões ambientais e a alta manutenção, devido ao potencial de entupimento dos orifícios das cabeças de impressão (Hudd, 2010).

As tintas com mudança de fase são distribuídas na forma sólida e são fundidas antes de serem ejetadas, em um sistema compatível e são usadas em impressão de códigos de barra e ou em impressões em substratos não porosos. Entre as vantagens, estão a secagem rápida, a boa opacidade e, como solidificam rápido sobre a superfície, a tinta não tende a se espalhar e o controle da qualidade de impressão é facilitada. A principal desvantagem é a falta de durabilidade e a pouca resistência à abrasão. Atualmente, devido a muitos investimentos em desenvolvimento de cabeças de impressão e formulações de fluidos, as tintas

curáveis em UV são utilizadas com sucesso em uma grande variedade de aplicações e em diversos setores, como os mais tradicionais de grandes formatos e em setores de revestimento de produtos, decorações de embalagens primárias e etiquetas. As desvantagens são: a limitação no uso para aplicações em produtos comestíveis e para contato com alimentos, o alto custo e a infraestrutura necessária para os equipamentos (Hudd, 2010).

2.4 ELEMENTOS DO ESTUDO DA INTERAÇÃO TINTA E PAPEL

A maioria das tintas de impressão *inkjet* é altamente ativa na superfície do papel e possui alta capacidade de penetração, exigindo que as propriedades da superfície, como energia, rugosidade e porosidade, sejam ajustadas a este tipo de impressão (Svanholm, 2004).

O grande desafio nas formulações de papéis para impressão *inkjet* é a manipulação da porosidade e das características de absorção do papel. A velocidade de absorção da tinta pelo papel deve ser otimizada. Se a tinta é absorvida muito rapidamente, a imagem final obtida pode apresentar baixa densidade óptica e a tinta pode atravessar o papel. Por outro lado, velocidades baixas de absorção podem fazer com que a tinta se espalhe lateralmente, causando o chamado *intercolour bleed*, pela sobreposição de dois pontos de cores diferentes, e aumento da irregularidade da linha (*raggedness*).

O molhamento e a penetração de tinta pelo papel são dependentes das interações intermoleculares que ocorrem entre a tinta (líquido) e a superfície do papel (sólida), da heterogeneidade da superfície e da porosidade do papel.

2.4.1 MOLHAMENTO E PENETRAÇÃO DE LÍQUIDOS EM PAPEL

O molhamento e a penetração de líquidos são fenômenos de superfície que, no papel, são influenciados não apenas pela celulose, hemicelulose e lignina, mas também pelos aditivos adicionados e a distribuição de todos estes componentes na superfície. Para complicar, esta distribuição é heterogênea, na maioria dos casos.

O espalhamento, e subsequente penetração de líquidos em papel, pode ser visto como a soma de quatro subprocessos coexistentes (Karppinen et al., 2004):

- 1) espalhamento do líquido na superfície do papel;
- 2) penetração do líquido através das capilaridades, poros e cavidades;
- 3) migração ao longo da superfície das fibras;
- 4) absorção e difusão dentro das fibras.

Segundo Modaressi e Garnier (2002), poucos estudos quantificam a dinâmica de espalhamento de tinta em uma superfície sólida, ao mesmo tempo em que ocorre a absorção em seu interior.

O processo de espalhamento e absorção de líquidos em papel, até a sua completa absorção pelas fibras, pode ser esquematizado da seguinte maneira (adaptado de Magdassi, 2010).

Figura 2.8 – Esquema representativo do molhamento e penetração de líquidos em papel

2.4.1.1 Espalhamento de um líquido na superfície do papel

Os fatores que podem afetar o espalhamento e a velocidade de penetração de líquidos no papel serão discutidos ao longo do trabalho deste ponto em diante mas, de um modo geral, os principais fatores que influenciam o espalhamento de um líquido na superfície do papel são: as interações entre líquido e sólido e as descontinuidades morfológicas e químicas da superfície.

Interações líquido e sólido

O espalhamento de um líquido sobre uma superfície sólida ocorre se o fenômeno é energeticamente favorável, ou seja, o espalhamento irá ocorrer quando a tensão superficial do sólido (γ_S) for menor que a do líquido (γ_L) mais a tensão interfacial entre o líquido e o sólido (γ_{LS}).

$$\gamma_S > \gamma_{LS} - \gamma_L \quad (2.1)$$

Segundo Lyne (2002), o espalhamento também pode ser descrito como um fenômeno de adesão entre o líquido e a superfície do sólido, que são consequência das forças de interação. O trabalho de adesão para um líquido e um sólido em contato, W_{SL} é dado, de acordo com a equação de Young-Dupré, por:

$$W_{SL} = \gamma_L + \gamma_S - \gamma_{SL} \quad (2.2)$$

As forças que atuam entre as fibras ou entre a superfície do papel e os líquidos de impressão são, além das forças de capilaridade formadas no contato entre duas fibras, as forças eletrostáticas, de van der Waals e as interações ácido-base, polares.

Em relação ao molhamento e à adesão, existem dois tipos básicos de interação intermolecular que atuam nestes fenômenos: dispersão (forças de London) e ácido-base. As interações de dispersão (forças de London), juntamente com as interações dipolo-dipolo (forças de Keesom) e dipolo-dipolo induzido (forças de Debye), correspondem à chamada força de van der Waals.

Segundo van Oss (2006), as forças de van der Waals correspondem a uma interação muito fraca, que varia com o inverso da sexta potência da separação intermolecular, $1/r^6$. As interações dipolo-dipolo e dipolo-dipolo induzido são encontradas apenas em moléculas com momento dipolar permanente. A interação de London, por sua vez, está presente em todo tipo de sistema molecular e é de importância predominante entre corpos macroscópicos, mas torna-se aparente

somente quando as outras interações intermoleculares não estão presentes, como no caso dos hidrocarbonetos. Porém, foi demonstrado pela teoria de Lifshitz que, em sistemas macroscópicos, as outras interações termodinâmicas de dipolo-dipolo (Keesom – van der Waals) e dipolo-dipolo induzido (Debye – van der Waals) devem ser tratadas da mesma maneira que as interações de London – van der Waals e, por isso, quando agrupadas, estas interações são denominadas de Lifshitz – van der Waals.

Em meios aquosos, as forças de interação polares devem-se principalmente a interações entre doadores e receptores de elétrons que representam interações do tipo ácido-base de Lewis, que são geralmente designadas por AB. As interações ácido-base de Lewis, ou simplesmente ácido-base, são muito mais fortes que as forças de dispersão, mas ocorrem entre moléculas que estão muito próximas (distâncias menores que 5 Å). Na água e, provavelmente, em outros líquidos polares, as interações podem ser induzidas por mudanças na orientação das moléculas do líquido. Estas interações também são denominadas forças polares.

Quando são imersos em um líquido polar como a água, polímeros e partículas com cargas de mesmo sinal irão se repelir e cargas de sinais opostos irão se atrair. Estas interações eletrostáticas podem ser fortes em comparação com as energias de interação das forças de Lifshitz-van der Waals e as forças ácido-base. A taxa de decaimento da força de interação é exponencial e é fortemente dependente da força iônica do meio líquido. Estas forças atuam mais na interação entre fibras e são importantes no entendimento do comportamento das fibras na parte úmida da fabricação de papel e nas operações de secagem e reciclagem, por exemplo.

Historicamente, a teoria das tensões interfaciais iniciou-se com a equação de Young que é obedecida na linha de contato entre as três fases: sólida (S), líquida (L) e vapor (V). Na ausência da força de espalhamento, a equação de Young é descrita por:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S - \gamma_L \cos \theta \quad (2.3)$$

Onde γ_{SL} representa a tensão interfacial entre o sólido e o líquido, γ_S e γ_L são, respectivamente, a tensão superficial do sólido e do líquido em equilíbrio com suas fases vapor, e θ é o ângulo de contato formado entre o sólido e o líquido.

2.4.1.2 Penetração do líquido

O líquido, após o espalhamento pela superfície do papel, penetra pelos poros e as forças de capilaridade começam a atuar. Um tubo pode ser considerado estreito e pode ser chamado de tubo capilar quando seu raio interno é da mesma ordem que o raio de curvatura da superfície livre do líquido que contém. Os fenômenos em tais tubos são chamados fenômenos de capilaridade.

Considerando um líquido em um capilar, o líquido espalha-se pela parede do capilar, enquanto a superfície do restante de líquido permanece perpendicular à parede do capilar, criando uma curvatura, ou menisco. Este menisco é o reflexo da pressão capilar exercida pelo líquido que se espalha pela parede do poro. A equação de Laplace descreve a pressão capilar P em termos do ângulo de contato θ entre o líquido e a parede do capilar, a tensão do líquido γ_L , e o raio do capilar r , em um meio com pressão P_0 :

$$\Delta P = P - P_0 = -4\gamma_L \frac{\cos \theta}{D} \quad (2.4)$$

Na equação acima, se ΔP é positivo, o líquido deve penetrar o poro espontaneamente. Se o ângulo de contato for de 90° , ΔP é zero e o líquido não deve penetrar o poro espontaneamente e, se ΔP é negativo, há uma resistência à penetração do líquido. Para tornar ΔP positivo, pode-se aumentar a P_0 exercendo-se uma pressão hidrostática externa.

A viscosidade do líquido também afeta a penetração deste no poro. A equação de Poiseuille descreve a taxa de escoamento (laminar) de um fluido em um tubo (capilar) horizontal uniforme de comprimento L .

$$V = \frac{\Delta P r^4 t}{8 \eta L} \quad (2.5)$$

Onde V é o volume do líquido de viscosidade η escoando em um tempo t .

Uma das teorias que descrevem a dinâmica de fluido em capilaridades é a equação de Lucas-Washburn (Desie et al., 2003):

$$d(t) = \sqrt{\frac{r \gamma \cos(\theta) t}{2 \eta}} \quad (2.6)$$

Onde:

$d(t)$ é a profundidade de penetração

t representa o tempo

r é o raio do poro ou capilaridade

γ é a tensão superficial do líquido

θ representa o ângulo de contato

η é a viscosidade do fluido

Segundo Roberts et al. (2003), na teoria de Lucas-Washburn, a taxa de penetração é função do balanço entre as forças de tensão de superfície e de arraste viscoso. Assume-se o ângulo de contato interfacial como constante e a morfologia do poro é reduzida a um poro equivalente cilíndrico.

2.4.1.3 Migração ao longo da superfície das fibras

Após penetrar pela superfície do papel, o líquido atinge as fibras internas e, neste momento, ocorre a migração ao longo da superfície das fibras. Esta migração é, portanto, controlada pela morfologia das fibras, como o tipo de fibra, tamanho das paredes e fibrilação e pelo tratamento dado à sua superfície, como a colagem interna. Quanto maior for a colagem interna menor a capacidade do líquido em migrar pela superfície da fibra.

2.4.1.4 Absorção e difusão dentro das fibras

Quando o líquido finalmente atinge o interior das fibras, ele se difunde. A capacidade de absorção de líquidos pelo interior das fibras será maior quanto maior a integridade dos lumes.

2.4.2 APLICABILIDADE DOS MODELOS EM IMPRESSÃO POR JATO DE TINTA

Na impressão *inkjet*, a tinta de impressão é ejetada pelo orifício de uma cabeça de impressão a uma alta velocidade (~ 10 m/s), na forma de gotas com picolitros de volume e impacta a superfície do papel após um curto tempo de voo (~ 100 μ s). Dependendo da composição química e física da superfície, a tinta pode formar gotas que não molham ou podem espalhar-se e penetrar no material (Daniel e Berg, 2006).

Para impressão *inkjet* utilizando papel como substrato, a gota deve ser capaz de espalhar-se e penetrar na superfície de maneira eficiente, para que o corante seja capaz de aderir. Nesta interação entre tinta e papel, dois eventos são dominantes: o espalhamento da tinta sobre a superfície e a absorção pelo substrato.

O processo inicia-se quando a gota atinge o papel. Os números de Weber e Reynolds classificam o impacto da gota na superfície. O número de Weber é a razão entre as forças devidas à inércia e aquelas devidas à tensão superficial e o número de Reynolds razão entre as forças devidas à inércia e as forças de viscosidade. Para o processo *inkjet*, os números *We* e *Re* são dados por:

$$We = \rho \cdot r \cdot v^2 / \gamma \quad (2.7)$$

$$Re = \rho \cdot r \cdot v / \eta \quad (2.8)$$

Onde ρ é a densidade, r é o raio, v é a velocidade de impacto, γ é a tensão superficial da gota e η é a viscosidade do líquido. Segundo Clarke et al. (2002), para $We > 50$, ocorre o salpico. Utilizando valores típicos para tintas de impressão *inkjet*, $\rho = 1000$ kg/m³, $r = 12$ μ m, $v = 2$ m/s e $\gamma = 30$ mN/m, *We* é da ordem de 1 na fase inicial de espalhamento da gota, não será observado salpico e, além disso, o

momento será dissipado rapidamente e as forças de capilaridade serão dominantes, deste ponto em diante. O número de Reynolds para impressão *inkjet*, por sua vez, é da ordem de 1 a 100 (Son et al., 2008).

Ainda segundo Clarke et al. (2002), para este valor de We , o ângulo de contato da gota atingirá um valor de equilíbrio, com a frente da gota espalhando-se até parar. A partir deste ponto, o ângulo de contato continuará a diminuir pela absorção do líquido pelo substrato, agora com a frente da gota fixa.

A partir das definições de We e Re , pode-se definir também o número de Capilaridade (C_a) como sendo:

$$C_a = \eta \cdot v / \gamma \quad (2.9)$$

O número de capilaridade é a razão entre as forças viscosas em relação às forças devido à tensão superficial (Desie et al., 2002; Myers, 1999).

No papel, estes eventos podem ser concomitantes. Dependendo da capacidade de absorção do papel, assim que a gota atinge a superfície, as forças de capilaridade iniciam a atuação sobre ela, até que se torna o fenômeno dominante e ocorre a difusão da tinta pelo interior do papel. Para Holman et al. (2002), o espalhamento da gota de uma solução de polímero aquoso em uma placa porosa de cerâmica em pó ocorre em escalas de tempo similares, impedindo a sua análise como fenômenos separados.

Em relação à dinâmica de espalhamento de tinta no papel, os modelos mais comuns a caracterizam com respeito ao ângulo de contato da linha móvel de espalhamento, o ângulo de contato dinâmico θ_d . (Kettle, Lamminmäki e Gane, 2010). O espalhamento de líquidos em superfícies foi revisado por Gennes (1985), que descreve o fenômeno pela hidrodinâmica, porém não considera superfícies porosas. Segundo Ruijter et al. (2000), os modelos propostos, até então, para descrever a dinâmica associada ao ângulo de contato ou o raio da base da gota podem ser divididos no modelo cinético molecular (dissipação por fricção) e na teoria de dissipação termodinâmica. A diferença entre os modelos está na maneira em que descrevem a dissipação de energia durante a mudança da forma da gota. Os

autores sugerem um novo modelo que combina as duas teorias, conseguindo validá-lo por experimentação.

Nos últimos anos, diversos estudos apresentam modelos de espalhamento e impregnação de líquidos em substratos porosos, desenvolvidos a partir destes modelos mais simples. Starov et al. (2002) estudou o espalhamento da gota de líquido em uma camada porosa e Starov (2004) desenvolveu os estudos para espalhamento e impregnação, no caso de soluções surfactantes em substratos porosos.

Um dos primeiros estudos a considerar a competição entre espalhamento e impregnação de líquidos viscosos em base porosa foi realizado por Davis e Hocking (1999 e 2000). Os autores escolheram os modelos mais simples possíveis que envolvessem espalhamento e impregnação.

Clarke et al. (2002) propuseram um novo modelo, utilizando o modelo cinético molecular para relacionar a velocidade radial da linha de espalhamento da gota e o ângulo de contato dinâmico, e uma versão simplificada da equação de Lucas-Washburn para a penetração de líquido em meio poroso. Para simplificação do modelo, a impregnação dos poros foi considerada somente na vertical.

Trabalhos mais recentes (como Markcevic e Navaz, 2010), consideram a infiltração como um problema de fluxo multifase (líquido e ar) e para obter a solução numérica consideram o modelo de rede de poros, conectadas por canais.

Estes mecanismos propostos para superfícies porosas podem ser úteis no desenvolvimento de mecanismo de espalhamento e impregnação de tinta em papel, porém não são capazes de descrever a interação da tinta/papel em impressões *inkjet*. A superfície do papel apresenta heterogeneidades físicas e químicas. Não se pode desconsiderar, por exemplo, a existência de rugosidade em diferentes dimensões e de interações químicas na superfície de dentro dos poros.

Um dos poucos estudos que levam em consideração a heterogeneidade da superfície do papel é o estudo de Modaressi e Garnier (2002). Em seu estudo, os autores tentam quantificar, experimentalmente, se o espalhamento e a impregnação

ocorrem no mesmo período de tempo e se a heterogeneidade da superfície pode afetar a velocidade de espalhamento e impregnação da gota, pela adição de colagens internas e externas em diferentes níveis. Para eles, os fenômenos de espalhamento e impregnação ocorrem sequencialmente e a heterogeneidade (pelos domínios hidrofóbicos ou rugosidade) da superfície pode diminuir a velocidade do espalhamento por segurar o movimento da linha de contato.

Para Von Bahr (2003), em tintas comerciais e diferentes tipos de papel, os processos de espalhamento e impregnação são afetados pela rugosidade da superfície para líquidos com tensões superficiais relativamente altas.

Kannangara, Zhang e Shen (2006) observaram que, no estudo do impacto e recuo de gotas de água e diodometano capturadas por uma câmera de alta velocidade (500fps), o papel comporta-se como hidrofóbico no momento do impacto da gota de água e como hidrofílico quando a gota recua. Análises feitas com o auxílio do AFM mostrou que a água interage com as fibras, mesmo em papéis altamente colados. Segundo os autores, isto sugere que as moléculas dos agentes de colagem não cobrem completamente a superfície do papel, permitindo as interações entre água e fibra. Porém, o grau e a extensão dessa distribuição irregular não são conhecidos.

2.5 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DE SUPERFÍCIE

2.5.1 RUGOSIDADE

Uma das razões da diferença em qualidade de impressão *inkjet* encontradas está relacionada às diferenças em relação à qualidade de superfície do papel. O papel é um material bastante heterogêneo e produzir papéis mais homogêneos é quase um desafio. Muitos equipamentos têm sido desenvolvidos para tentar entender a topografia da superfície do papel, e determinar a rugosidade, em escala micro e macro. A maioria deles se baseia em métodos mecânicos e ópticos.

No entanto, devido ao aumento da análise de microrrugosidade, vê-se o crescimento do uso de novas técnicas de microscopia, incluindo o AFM (*Atomic Force*

Microscopy) e outras técnicas mais conhecidas como o MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura).

2.5.1.1 Definição

No estudo de topografia, os termos *textura da superfície*, *rugosidade da superfície* e *topografia da superfície* são usualmente utilizados e são equivalentes.

Segundo o manual do perfilômetro Wyko 9000 (Veeco,1999), a topografia da superfície pode ser definida como a representação geométrica das irregularidades da superfície. Alguns termos associados com a topografia e textura são:

- Rugosidade

Relativo às irregularidades localizadas próximas uma das outras, criadas em um processo de produção e é uma medida das irregularidades pequenas, pouco espaçadas e distribuídas aleatoriamente na superfície.

- Ondulação

É o componente da textura na qual a rugosidade é superposta. É relativo às irregularidades mais espaçadas.

- Erro de forma

Está relacionado com o formato geral de uma superfície. É o desvio de uma superfície nominal.

A rugosidade e a ondulação constituem a textura da superfície, mas a forma, não. Para examinar um detalhe menor na superfície, a componente forma deve ser separada. A Figura 2.9 mostra um exemplo de separação de um perfil topográfico de um material (não especificado pelo autor), por meio da utilização de filtros (Lan et al., 2009).

Figura 2.9 – Separação de um perfil topográfico nos componentes da textura (Lan et al., 2009)

Segundo Udupa et al. (2000), a topografia da superfície pode ser dividida em macro (ondulação e erro de forma) e micro (rugosidade). Há uma tendência de eliminação dos componentes de comprimento de onda maiores, com o risco de que importantes características da superfície sejam perdidas. Dependendo da aplicação, a caracterização topográfica da superfície baseada somente em características de dimensões micrométricas (rugosidade) pode não ser suficiente para as aplicações atuais.

Xu et al. (2005) definem os componentes na escala macroscópica como aqueles com características acima de 10 μm que ocorrem geralmente devido à baixa dispersão de fibras, desestabilização iônica ou floculação, rugosidade do papel base ou recobrimento ou calandragem insuficientes. Os componentes da escala micrométrica consistem de características consideravelmente menores que 10 μm , e ocorrem devido à distribuição de partículas de pigmento, forma das partículas, tipo de colagem, encolhimento de filme, condições de secagem e quantidade de recobrimento.

Segundo Courard, Michel e Martin (2011), a rugosidade na faixa de 1 μm a 1000 μm está em uma escala acima da escala molecular.

A textura da superfície não pode ser medida diretamente e existem diversos parâmetros para caracterizar a textura da superfície. Estes podem ser agrupados em:

- Parâmetros de amplitude

São definidos somente pelas alturas dos picos ou vales (ou ambos) de desvios do perfil, sem considerar os seus espaçamentos pela superfície. Os parâmetros de amplitude podem se referir à rugosidade (tipicamente designados como parâmetros R) ou a ondulação (tipicamente designados como parâmetros W).

- Parâmetros de espaçamento

São determinados somente pelo espaçamento dos desvios do perfil ao longo da superfície.

- Parâmetros híbridos

São determinados pela amplitude e pelo espaçamento, em combinação.

2.5.1.2 Métodos tradicionais de análise de rugosidade de papéis

Os instrumentos mais comuns de medição de rugosidade em papéis são aqueles baseados em vazão de ar (Wågberg e Johansson, 1993). Estes instrumentos são facilmente operáveis e basicamente medem a vazão de ar que vaza sob as bordas de um metal pressionado contra a superfície do papel. Uma superfície mais rugosa terá uma vazão de ar maior entre os vazios e as depressões do papel. Estes instrumentos foram desenvolvidos para simular a pressão no processo de impressão.

Bekk

A lisura Bekk é medida pela passagem de ar através da superfície da amostra sob um vácuo parcial.

Sheffield

Este método é uma medida da vazão de ar entre a amostra (limitada por baixo por um vidro plano) e dois discos concêntricos anulares pressurizados que são

pressionados na amostra pela parte de cima. De acordo com a norma Tappi T 538, este método não fornece a rugosidade absoluta, mas é um indicativo do grau de rugosidade para fins de comparação entre amostras.

Bendtsen

A rugosidade Bendtsen é obtida prendendo-se a amostra entre um vidro plano e uma cabeça de metal circular e medindo-se a vazão de ar em mL/minuto entre o papel e a cabeça.

Parker Print Surf (PPS)

Projetado especificamente para a medição de rugosidade de papéis para impressão, sob condições simuladas de pressão do processo de impressão. O instrumento contém um restritor de vazão de ar, cuja queda de pressão em relação às características de vazão é controlada. A vazão de ar é calculada pela comparação entre a queda de pressão na cabeça de medição e a amostra.

A Tabela 2.2 mostra algumas variáveis de operação relevantes (Bichard, 1992).

Tabela 2.2 – Variáveis de operação dos métodos de determinação de rugosidade por vazão de ar

Característica	Bekk	Bendtsen	Sheffield	PPS
Largura do anel, mm	13,5	0,15	0,38	0,051
Área efetiva da superfície analisada, mm ²	1 000	15	97	5,6
Pressão aplicada, kPa	98	98	166	500, 1 000, 2 000
Pressão de ar fornecida, kPa	49	1,47	10,34	6,18
Material da base de apoio da amostra	borracha macia	vidro	vidro	borracha macia ou dura

A rugosidade obtida pelos métodos de vazão de ar é chamada macrorrugosidade. (Xu et al., 2005).

Os métodos de vazão de ar possuem desvantagens quando usados para pesquisas em superfície de papéis. Por causa do seu princípio de operação, o grau de rugosidade é dado pela quantidade de ar que vaza entre a borda de contato com o

papel e a superfície e nenhuma informação sobre a estrutura da superfície em detalhes é obtida (Forseth e Helle, 1996). Portanto, papéis com diferentes topografias podem produzir a mesma rugosidade aparente pelo método de vazão de ar, apesar das suas imprimabilidades serem diferentes. Isto significa que estes métodos não possuem sensibilidade suficiente para medir detalhes em menor escala.

Outra desvantagem é que este é um método *off-line* e destrutivo. A pressão aplicada pode danificar a superfície.

2.5.1.3 Métodos perfilométricos

2.5.1.3.1 Instrumentos mecânicos

Perfilômetros (*stylus*)

Este método aplica uma ponta de diamante fina e no formato de cone que se posiciona com uma dada carga sobre a superfície a ser analisada e responde à variação ao longo do perfil, à medida que ele varre a superfície do papel em uma velocidade constante. Diversos perfis podem ser gravados lado a lado, obtendo-se uma visão tridimensional da topografia. A técnica tem a vantagem de realmente medir os tamanhos e formas das irregularidades da superfície, ao invés de somente obter um valor médio (Forseth e Helle, 1996).

Porém, à medida que a ponta (*stylus*) é aplicada na superfície com uma certa carga, ela pode danificá-la e, portanto, fornecer perfis errôneos. Wågberg e Johansson (1993) detectaram marcas em amostras revestidas e não revestidas utilizando um *stylus* com raio de ponta de 10 μm e uma carga de 6 mN (0,6 g). Para que estas marcas não ocorram, o raio da ponta deve ser suficientemente pequeno e cargas menores devem ser utilizadas.

Porém, por causa desta desvantagem, os instrumentos sem contato com as amostras (*non-contact*) são preferidos na caracterização da topografia da superfície.

2.5.1.3.2 Instrumentos ópticos

Interferômetros

O interferômetro é um instrumento que emprega a interferência das ondas de luz para medir a frente de onda.

Tipicamente, existem duas técnicas comumente utilizadas nas medições interferométricas: mudança de fase (*phase shifting*) e luz branca de varredura (*scanning white light*) (Conroy e Armstrong, 2005).

A técnica envolve a medição da mudança de fase à medida que a amostra é escaneada na direção z. Os perfilômetros podem utilizar diferentes sistemas, por exemplo, pode utilizar dois feixes (Mirau) e uma objetiva. Tipicamente, o interferômetro Mirau é utilizado para aumentos entre 10 e 50x, o interferômetro Michelson é utilizado para aumentos menores e o interferômetro Linnik é usado para aumentos maiores. Entre a objetiva do microscópio e a câmera CCD é posicionado um seletor de aumento para promover aumentos adicionais. A fonte de luz utilizada é uma lâmpada halógena de tungstênio.

A luz refletida da amostra interfere com a luz refletida da referência. O padrão de interferência resultante é enviado ao CCD. O interferômetro de Mirau é montado sobre um transdutor piezelétrico ou uma plataforma motorizada de tal maneira que possa ser movida. Durante este movimento, a distância da lente para a superfície da referência mantém-se fixa. Portanto, uma mudança de fase é introduzida em um braço do interferômetro. Pela introdução de uma mudança de fase em somente um braço, enquanto o padrão de interferência é produzido, é possível obter uma interferometria de mudança de fase (*phase shifting*) ou a chamada varredura vertical (*vertical scanning*).

Entre as desvantagens, está o fato do método baseado em interferometria depender da refletância da superfície. Por exemplo, uma superfície pode ser contínua em rugosidade, mas, se apresentar áreas com refletâncias diferentes, pode apresentar-se como uma superfície não contínua.

Perfilômetros ópticos podem apresentar problemas na detecção de grandes gradientes na estrutura da superfície (Wågberg & Johansson, 1993). Devido ao ruído causado pelo distúrbio do sensor óptico durante a varredura de pequenas estruturas, o perfilômetro óptico pode acusar uma rugosidade maior que outros métodos (por exemplo, o perfilômetro mecânico). Além disso, fibras nas camadas superficiais podem parecer translúcidas e podem não ser detectadas apropriadamente pelos equipamentos ópticos. Isto pode ser evitado recobrando a superfície com uma fina camada de ouro (Chinga et al., 2007).

A caracterização tridimensional do perfilômetro deve incluir ambas as caracterizações numérica e visual. A caracterização numérica envolve o uso dos parâmetros de rugosidade e a caracterização visual é feita pelos gráficos tridimensionais (Udupa et al., 2000).

Os parâmetros de superfície podem ser calculados para a superfície topográfica tridimensional (3D) ou os parâmetros de rugosidade padrão bidimensional (2D). Em geral, os parâmetros com a letra R são relacionados às análises bidimensionais e os parâmetros com a letra S são relacionados às análises tridimensionais. As análises bidimensionais (R bidimensionais) são características de instrumentos mecânicos, em que um perfil é obtido e a somatória destes parâmetros bidimensionais ao longo da amostra gera os parâmetros R tridimensionais (reconstruídos). Os equipamentos ópticos são capazes de mapear a superfície como um todo, gerando, diretamente os parâmetros tridimensionais S.

Termo	Definição	Cálculo	Uso
R _a	Rugosidade média é a altura média como calculado em todo comprimento ou toda área medida.	<p>R_a bidimensional</p> $R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Z_i - \bar{Z} $ <p>R_a tridimensional</p> $R_a = \frac{1}{MN} \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^N Z_{ji} $ <p>Onde M e N = número de pontos de dados em X e Y, e Z é a altura da superfície em relação ao plano médio.</p>	R _a é tipicamente utilizado para descrever a rugosidade de superfícies trabalhadas mecanicamente. É útil na detecção de variações gerais em características de altura no perfil total e para monitorar um processo de manufatura já estabelecido.
R _q	A média quadrática (<i>Root mean square</i> - RMS) é a média entre os desvios das alturas e a linha/superfície média, obtidas no comprimento/área de avaliação. Os parâmetros "RMS" e "R _q " são equivalentes e computados utilizando a mesma equação.	<p>R_q bidimensional</p> $R_q = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (Z_i - \bar{Z})^2}$ <p>R_a tridimensional</p> $R_q = \sqrt{\frac{1}{MN} \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^N Z^2(x_i, y_j)}$	A rugosidade RMS descreve o acabamento de superfícies ópticas. Representa o desvio padrão das alturas do perfil e é utilizado no cálculo da assimetria e kurtosis.
R _z	O perfil médio máximo das dez maiores separações pico-vale na área avaliada.	$R_z = \frac{1}{10} \left[\sum_{i=1}^{10} H_j - \sum_{j=1}^{10} L_j \right]$	R _z é útil para avaliação de textura em superfícies de acesso limitado, particularmente onde há a presença de altos picos ou vales profundos é de significância funcional.
R _t	Altura máxima é a distância vertical entre os pontos mais alto e mais baixo na área avaliada.	$R_t = R_p + R_v$	A altura máxima descreve a rugosidade global da superfície.

Quadro 2.2 – Parâmetros de rugosidade bidimensionais

Termo	Definição	Cálculo	Uso
S _a	A rugosidade média é a média aritmética dos valores absolutos das diferenças da superfície em relação ao plano médio.	$S_a = \frac{1}{MN} \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^M \eta(x_i, y_j) $ <p>Onde M e N são os números de pontos de dados em X e Y, respectivamente.</p>	S _a é normalmente usado para descrever a rugosidade de superfícies acabadas. É útil na detecção de variações de altura na superfície e para monitoramento de processo de manufatura. Em geral, uma mudança em S _a significa uma mudança no processo.
S _q	A rugosidade média quadrática (RMS), obtida elevando os valores de altura ao quadrado e então obtendo a raiz quadrada da média.	$S_q = \sqrt{\frac{1}{MN} \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^M \eta^2(x_i, y_j)}$	Representa o desvio padrão do perfil e é usado no cálculo de <i>assimetria</i> e <i>kurtosis</i> . S _q não é capaz de detectar diferenças em espaçamento na presença de altos picos ou vales profundos não frequentes.

(continua)

(continuação)

S_z	A média dos dez valores das alturas absolutas dos cinco maiores picos e cinco vales mais profundos.	$S_z = \frac{1}{5} \left[\sum_{i=1}^5 \eta_{pi} + \sum_{i=1}^5 \eta_{vi} \right]$ <p>Onde p = pico e v = vale</p>	Para a avaliação de textura de superfície com acesso limitado. Particularmente, onde há a presença de altos picos ou vales profundos é de significância funcional. O cálculo de S_z reduz o efeito de irregularidades ou marcas incomuns.
S_{sk}	<i>Assimetria</i> mede a diferença de simetria do perfil em relação ao plano médio. Assimetria negativa indica uma predominância de vales, enquanto que uma assimetria positiva é vista em superfícies com picos.	$S_{sk} = \frac{1}{NMS_q^3} \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^M \eta^3(x_i, y_j)$	S_{sk} pode mostrar a capacidade de suporte de carga, porosidade e características não convencionais do processo mecânico de acabamento. Superfícies que são lisas, porém cobertas de partículas, possuem assimetria positiva, enquanto que uma superfície com marcas irá exibir uma assimetria negativa. Se S_{sk} exceder ± 1.5 , não se deve usar somente a rugosidade média para caracterizar a superfície. A assimetria é muito sensível a <i>outliers</i> na superfície analisada.
S_{ku}	<i>Kurtosis</i> é a medida de quão “pontuda” é a superfície, ou da distribuição de picos acima e abaixo da linha média. Para superfícies “pontudas” $S_{ku} > 3$; para superfícies com protuberâncias $S_{ku} < 3$; superfícies perfeitamente aleatórias possuem <i>kurtosis</i> 3. A <i>kurtosis</i> é também uma medida da aleatoriedade da distribuição das alturas na superfície.	$S_{sk} = \frac{1}{NMS_q^4} \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^M \eta^4(x_i, y_j)$	<i>Kurtosis</i> é útil na avaliação de superfícies acabadas e é especificada, muitas vezes, para o controle de fraturas por stress. S_{ku} é alto quando uma alta porção da superfície cai em uma faixa estreita de alturas. Se a maior parte da superfície encontra-se próxima à linha média S_{ku} será diferente de uma superfície com mais protuberâncias ou marcas. Quanto mais longe o valor estiver de 3, menos aleatória (mais repetitiva) é a superfície.

Quadro 2.3 – Parâmetros de rugosidade tridimensionais

Os parâmetros bidimensionais ainda estão em uso. Algumas especificações para superfícies acabadas ainda são feitas somente em termos de R_a , o que pode ser insuficiente para a correta escolha da superfície apropriada. A razão para esta

tendência é que R_a é um parâmetro fácil de ser medido, é bem estabelecido e compreendido, há muitas referências na literatura e normas para explicar este valor e valores históricos estão disponíveis. Portanto, para avaliar corretamente a topografia de uma superfície, deve-se utilizar uma combinação de parâmetros. A escolha correta dos parâmetros depende da análise da correlação do desempenho final do produto com as características topográficas da superfície (Zecchino, 2003).

2.5.1.4 Métodos por microscopia

Os métodos de análise de rugosidade da superfície de papéis por microscopia incluem os métodos de microscopia de força atômica e microscopia eletrônica de varredura.

Microscópio de Força Atômica (AFM)

O microscópio de força atômica (AFM) opera utilizando uma combinação de princípios do microscópio de varredura por tunelamento e o perfilômetro (*stylus*). No AFM, uma ponta com raio entre 50-100 nm varre a superfície por um mecanismo piezelétrico que permite que a ponta seja mantida sobre a superfície da amostra sob uma força constante (para obter informações sobre a altura) ou altura constante (para obter informações sobre a força). As pontas são feitas de silício ou nitreto de silício colocadas na ponta de um cantilever flexível. A morfologia e/ou interações de superfície são medidas com base na deflexão vertical do cantilever.

A resolução do AFM é determinada pelo raio da ponta e usualmente atinge a escala atômica. Devido às interações moleculares entre a ponta e a amostra, o AFM é capaz de fornecer informações sobre as interações químicas presentes na superfície.

As vantagens do AFM são a baixa manutenção, fácil preparação das amostras e a grande resolução. No entanto, existem algumas limitações.

Uma das principais desvantagens do AFM é a área relativamente pequena que pode ser varrida a cada momento. A máxima área varrida para a maioria dos AFMs não passa de $100 \mu\text{m}^2$.

Esta limitação na área de varredura torna difícil a determinação de quão representativa é a imagem obtida. Boussu et al. (2005) determinaram que a rugosidade da superfície de membranas aumentava com o aumento da área de varredura, sugerindo que os parâmetros de rugosidade derivados de áreas relativamente pequenas podem ser errôneos.

Outra desvantagem é a difícil caracterização de superfícies onde a diferença em altura é maior que 5 μm , onde o contato entre a ponta e a superfície pode ser perdido ou a ponta pode ser danificada. Além disso, o AFM requer um tempo longo para obtenção de uma imagem.

Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

A diferença entre a microscopia eletrônica e a microscopia óptica é que, na microscopia eletrônica, utiliza-se um feixe de elétrons para a formação da imagem, ao invés de um feixe de luz. A principal vantagem de se usar elétrons, ao invés de luz, é que os elétrons fornecem um poder de resolução milhares de vezes maior que a resolução de um microscópio óptico.

O poder de resolução de um moderno microscópio óptico é, no máximo, de 200 nm, enquanto que o microscópio eletrônico de varredura de aproximadamente 3 nm, para instrumentos especialmente projetados.

O MEV convencional fornece maior resolução, entretanto, não fornece imagens com altos contrastes em superfícies planas, requer vácuo (devido à emissão de elétrons), e geralmente requer uma preparação das amostras mais trabalhosa. No caso de amostras de papel, por exemplo, que não são condutoras, há a necessidade de se recobrir a amostra com uma fina camada de carbono, ou ouro, para que não haja carregamento da superfície, o que impediria a formação de imagens em um MEV convencional (alto vácuo).

Apesar desta desvantagem, o MEV para análise de superfície de papel, incluindo revestimento e penetração de tinta, tem sido muito utilizado, principalmente por sua facilidade de uso e de representação da superfície.

Roever e Cosper (1996) utilizaram o MEV ambiental (ESEM – *Environmental Scanning Electron Microscope*) para estudar a influência da umidade e secagem sobre as fibras de LWC (*Lightweight Coated Paper* – usado em revistas). A grande vantagem do ESEM é que ele possui um sistema de detecção especial que permite que haja atmosfera na câmara onde é mantida a amostra e não é necessário que a amostra seja recoberta com carbono ou ouro. Assim, é possível observar as amostras durante a sua umidificação e secagem controladas.

Helle e Johnsen (1994) utilizaram o modo remissivo do MEV para identificar a distribuição de tinta de impressão *offset* na superfície do papel e de fibras individuais. Por meio de micrografias estereoscópicas, os autores puderam estudar a distribuição de tinta sobre a topografia de fibras individuais. Uma exposição dupla é obtida, sendo que na segunda exposição a amostra é levemente girada (por exemplo, em 10°). Ambas as imagens são apresentadas no monitor, alternando em uma rápida sequência, em cores separadas ou por diferentes luzes polarizadas. A impressão 3D é obtida por meio de lentes coloridas ou polarizadas. A percepção da variação topográfica da amostra é aumentada pela representação estereográfica.

Allem (1998) utilizou o MEV em conjunto com um analisador de imagem para caracterizar a camada de revestimento de um papel LWC. Esta técnica proporcionou a determinação da espessura da camada de revestimento e a sua uniformidade. Estas características do revestimento foram relacionadas com a qualidade da impressão obtida por um método de classificação subjetivo. Neste trabalho, foi utilizado o método remissivo do MEV e as amostras foram observadas em seus cortes transversais.

Uma das dificuldades na observação de amostras de papel em MEV é o corte transversal das mesmas. Existem atualmente equipamentos de MEV acoplados a FIB – *Focused Ion Beam*, que permite corte das amostras por íons (íons de Gálio, por exemplo). Quando não se possui este tipo de equipamento, a opção é embutir a amostra em resina epóxi (ou outro material polimérico) ou pela fratura, utilizando nitrogênio. Gibbon, Simon e Cornelius (1989) demonstraram o uso da preparação de

amostras de papel por meio de embutimento em dois estudos de caso, um na análise de eficiência de um retentor e outro na avaliação de marmorização tipo *back-trap*.

O método de embutimento foi utilizado inicialmente em observações com microscópio óptico. Por isso, Walbaum e Zak (1976) citavam como desvantagem do embutimento a baixa resolução do microscópio óptico e o processo de corte que pode introduzir distorções na amostra. A utilização do MEV resolveu o problema de resolução.

2.5.2 POROSIDADE

Os poros constituem uma grande parte do volume de um papel e influenciam a maneira como os líquidos penetram e se espalham. Os poros no papel possuem tamanhos e origens variadas, podendo ser formados pelos espaços entre fibras e interstícios moleculares, e são interconectados por canais no papel.

Para poder quantificar a estrutura porosa do papel, alguns termos devem ser definidos, entre eles a porosidade. Porosidade é reconhecida como a razão entre o volume dos poros e o volume total e é calculada pela densidade aparente do papel pela densidade sólida da celulose. Conhecendo-se a densidade da fibra ($\sim 1,55 \text{ g/cm}^3$), a porosidade do papel (desconsiderando a existência de cargas) pode ser calculada mensurando a sua gramatura e espessura, já que a gramatura dividida pela espessura fornece a densidade aparente. O problema é que a medição da espessura do papel é influenciada pela rugosidade da mesma.

O volume de poro pode ser determinado também por meio da técnica de Arquimedes, pela medida da diferença de massa de materiais imersos em líquidos.

Por vezes, o termo é usado, de forma errônea, como sinônimo de permeância ao ar. A permeância ao ar não fornece informações sobre o tamanho dos poros ou a sua distribuição e, dois materiais com a mesma porosidade, um com uma grande quantidade de pequenos poros e outro com pouca quantidade de poros, mas de grandes tamanhos, podem ter o mesmo valor de permeância ao ar.

2.5.2.1 Métodos tradicionais de análise de permeância ao ar em papéis

Os métodos tradicionais de análise dos poros existentes nos papéis baseiam-se no fluxo de ar que passa através do papel e fornecem informações indiretas sobre a porosidade e, por isso, denominam-se ensaios de permeância ao ar. Ao inverso da permeância ao ar denomina-se resistência à passagem de ar. Estes ensaios não fornecem maiores informações sobre o tamanho e distribuição dos poros, porém são indicativos do desempenho dos papéis em condições de uso, por exemplo, para impressão.

A vazão de ar q (m³/s) que passa através de um grupo de capilares cilíndricos, supondo que os poros do papel tenham este formato, pode ser descrita pela Poiseuille (Yamauchi e Murakami, 2002; Kjellgren, 2007), já descrita antes em 2.5, desta vez introduzindo o termo q .

$$q = \frac{\pi.r^4.\Delta P}{8.\eta.L} \quad (2.10)$$

Assumindo que um meio poroso consiste em um grupo de capilares cilíndricos com raio uniforme, onde ambas as terminações de todos os capilares são abertas na direção do fluxo, a equação acima se torna:

$$\frac{q}{A} = \frac{\varepsilon.r^2.\Delta p}{8.\eta.L} \quad (2.11)$$

Onde A é a área em m² e ε é a porosidade do meio.

Para os métodos de permeância ao ar, a relação entre o fluxo de ar por unidade de área, q/A (m/s), que passa através do papel relaciona-se com a diferença de pressão pela lei de Darcy, considerando o fluxo laminar e para fluidos incompressíveis:

$$\frac{q}{A} = K \frac{\Delta p}{\eta.Z} \quad (2.12)$$

Onde K é a constante de permeabilidade específica e Z é a espessura do papel (Yamauchi e Murakami, 2002).

K pode ser estimado pela equação de Kozeny (1927)¹ apud Mohammad et al. (2009):

$$K = \kappa \frac{\varepsilon^3}{S^2(1-\varepsilon)^2} \quad (2.13)$$

Onde ε é a porosidade do meio, S é a área superficial por unidade de volume e κ é a constante de Kozeny.

Esta equação foi posteriormente modificada por Carman (1937)² apud Mohammad et al. (2009), que introduziu as variáveis F e τ , onde F é um fator de forma adimensional e τ é a tortuosidade, definida como a razão entre o comprimento efetivo do capilar e a espessura do material.

$$K = \frac{1}{F\tau^2 S^2} \frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)^2} \quad (2.14)$$

O uso da equação de Kozeny-Carman para o cálculo da área superficial de papéis tem sido criticado (Goel et al., 2001) por apresentar valores 2-3 vezes maiores que os obtidos por outros métodos, como pelo coeficiente de espalhamento de luz e a porosimetria de mercúrio e a equação não seria aplicável a papéis de pouca espessura e papéis comerciais (Hashemi, Gomes e Douglas, 1995).

De um modo geral, os métodos existentes baseiam-se todos na quantificação do fluxo de ar que passa através do papel, e a permeância ao ar (U) é calculada pela fórmula:

¹ Kozeny, J., Über kapillare leitung des wassers im boden: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften in Wien, v. 136, p. 271-306, 1927.

² Carman, P.C., Fluid flow through granular beds: Transactions IChemE, v. 15, p. S32-S44, 1937.

$$U = \frac{q}{A\Delta p} \quad (2.15)$$

Onde q é a vazão de ar em m^3/s , A é a área do papel em m^2 e Δp é a diferença de pressão de ar (Pa) entre os dois lados do papel.

Portanto, pela equação acima, os métodos de determinação de permeância ao ar não fornecem informações sobre a porosidade do papel, diretamente, e o ensaio não pode ser confundido com um ensaio de porosidade.

Os métodos de permeância ao ar mais conhecidos são os métodos: Bendtsen, Sheffield, Gurley e Schopper. Os dois primeiros permitem determinar o volume de ar que atravessa a superfície do papel e o método Gurley mede o tempo (em segundos) necessário para que um volume de ar (100 mL) passe através de uma área determinada do papel (Barroti e Bergman, 1988a).

O método Schopper é um método volumétrico, onde o volume de ar que passa através do papel em um intervalo de tempo constante em uma área determinada sob um gradiente de pressão especificado, é medido.

Os métodos Bendtsen e Sheffield baseiam-se na vazão de ar que passa através de uma área determinada do papel sob um gradiente de pressão determinado. Os chamados porosímetros Bendtsen e Sheffield são similares, e neles um grupo de rotâmetros (de dois a quatro) que cobrem uma faixa apropriada de vazões é inserido na linha de uma fonte de ar de pressão constante para o dispositivo onde se encontra a amostra (Yamauchi e Murakami, 2002).

2.5.2.2 Métodos de análise de porosidade

Existem alguns métodos que fornecem, mais precisamente, informações sobre os poros de um material.

2.5.2.2.1 Intrusão de mercúrio

O método de intrusão de mercúrio é utilizado na medição do volume dos poros e na distribuição dos poros no papel. Nesta técnica, o papel a ser testado é imerso em um porta-amostra (penetrômetro), que é pressurizado e onde o mercúrio, que é um líquido que não molha a amostra e possui alta tensão superficial ($\gamma = 485 \text{ dina/cm}$), é progressivamente forçado a entrar nos poros cada vez menores, pelo aumento da pressão aplicada ao porta-amostras.

A força capilar (F_C) pela qual o mercúrio resiste à penetração no poro, considerando uma geometria cilíndrica (D = diâmetro do poro) é dada por (Gouvêa, 2004):

$$F_C = -\pi.D.\gamma.\cos\theta \quad (2.16)$$

Sendo que o sinal negativo é devido ao ângulo de contato (ângulo θ entre o material e o mercúrio) ser maior que 90° e $\cos\theta < 1$. A força que é exercida no contato entre o mercúrio e o poro que tem origem em uma pressão externa, P , é dada por:

$$F_{ext} = \frac{\pi.D^2.P}{4} \quad (2.17)$$

No equilíbrio as duas forças são iguais e, assim, é obtida a equação básica da porosimetria, a equação de Laplace, já descrita no item 2.4.1.2:

$$D = \frac{-4.\gamma.\cos\theta}{P} \quad (2.18)$$

Por meio desta expressão, temos uma relação entre o tamanho do poro e a pressão necessária para que o mercúrio seja introduzido nele. Quanto menor o poro, maior será a pressão necessária para que o mercúrio o penetre.

Como o mercúrio penetra pelos caminhos mais acessíveis, independentemente da sua tortuosidade ou direção, a porosimetria ao mercúrio é eficiente somente para poros interconectados (Kjellgren, 2007). Além disso, a porosimetria ao mercúrio não consegue detectar as dimensões de poros que são acessíveis somente por poros

com aberturas menores que o poro em si. Isto pode acarretar em uma subestimação da porosidade pelo método de intrusão de mercúrio, principalmente em papéis com tratamentos de superfície como a calandragem.

2.5.2.2.2 Microtomografia

A tomografia computadorizada é um método não destrutivo de visualização volumétrica, onde projeções radiográficas sequenciais de um objeto são capturadas em uma faixa de ângulos em volta do objeto de interesse. As imagens de secção transversal são calculadas por meio dos dados de transmissão (absorção, atenuação) ou reflexão coletados pela iluminação do objeto por radiação eletromagnética, ultrassom ou por imagens de ressonância magnética.

O interior do material pode ser reconstruído a partir de um conjunto de imagens projetadas $p(u, v, \theta)$, em termos da função $\rho(x, y, z)$. Matematicamente, a reconstrução é conhecida como uma inversa da transformada de Radon, que possui a forma de uma integral de Fourier, aproximada pela soma finita de N imagens $p(u, v, \theta)$. Resumidamente, Johann Radon demonstrou, no início do século XX, que um objeto tridimensional poderia ser reproduzido a partir de um conjunto de projeções, fundamento que foi utilizado no desenvolvimento da tomografia computadorizada algumas décadas depois (Carvalho, 2007).

A tomografia computadorizada por raios X, utilizada em equipamentos de escala laboratorial, é tipicamente baseada em atenuação de raios X e a reconstrução das imagens da amostra é um mapa do coeficiente de absorção. Como a atenuação dos raios X é proporcional à densidade de massa, a reconstrução é também um mapa da distribuição de massa (Kuva et al., 2010).

Um tomógrafo é formado por um tubo no interior do qual há um anel no qual estão localizados, em posições opostas, o emissor do feixe de raios X e os detectores, sendo que este conjunto gira 360 graus para a obtenção da imagem (Figura 2.10)..

Figura 2.10 – Esquema do princípio de escaneamento de um tomógrafo (Kuva et al., 2010)

O termo “microtomografia” é utilizado quando as dimensões das amostras estão abaixo da faixa de centímetros, mas os princípios são os mesmos para a tomografia, descritos acima.

As vantagens do uso da tomografia é o fato de ser um método não destrutivo, não necessita de preparações das amostras como injeções de contraste, recobrimento ou embuti-las em resina epóxi e, portanto, não causa deformações da amostra. As imagens são obtidas sem cortes da amostra. Bloch et al. (2006) apresentaram imagens de papéis comerciais utilizando a técnica.

Outro método de visualização de amostras de papel é a microscopia confocal de varredura a laser (CLSM – *Confocal Laser Scanning Microscopy*), que é capaz de fornecer visualizações até 50 μm abaixo da superfície do papel. Porém, segundo Samuelson et al. (2001), a medição de camadas mais internas do papel é prejudicada, pois o feixe de luz é refratado pelas camadas de fibras mais externas e, portanto, o foco e o sinal não são detectados.

2.5.3 ÂNGULO DE CONTATO

2.5.3.1 Definição de ângulo de contato

A molhabilidade de uma superfície pode ser medida indiretamente pelo ângulo de contato obtido nas três interfaces formadas pela deposição de um líquido, sobre a superfície sólida em um fluido (normalmente ar). As interfaces formadas são líquido-

fluido (γ_{LF}), sólido-líquido (γ_{SL}) e sólido-fluido (γ_{SF}). Destes, somente γ_{LF} é mensurável diretamente.

O ângulo de contato é definido como o ângulo entre a tangente da interface líquido-fluido e a tangente à interface do sólido na linha de contato entre as três fases.

Para este sistema, a relação entre as tensões interfaciais é descrita pela equação de Young (Tropea, Yarin e Foss, 2007).

$$\cos \theta_{YG} = \frac{\gamma_{SF} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LF}} \quad (2.19)$$

onde:

θ_{YG} é o ângulo de contato de Young

Figura 2.11 – Balanço das forças de Young em uma gota sessil sobre um sólido

Esta equação mostra que, para resolvê-la, é necessário conhecer todas as três tensões interfaciais. Porém, γ_{SL} e γ_{SF} não podem ser medidas diretamente. Para reduzir o número de variáveis, usam-se as correlações entre tensão interfacial e tensão superficial. Considerando que o fluido seja um gás, γ_F é praticamente zero e, portanto, γ_{SF} pode ser considerado como a tensão superficial do sólido γ_S e γ_{LF} pode ser considerado como γ_L . Para determinar γ_{SL} , informações adicionais devem ser obtidas. Para resolver este problema, correlações semiempíricas entre a tensão interfacial, γ_{SL} , e as tensões superficiais γ_S e γ_L podem ser usadas. Uma das primeiras tentativas de correlação foi feita por Girifalco e Good (1957) que sugeriram a equação:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\phi\sqrt{\gamma_S\gamma_L} \quad (2.20)$$

onde ϕ é um fator de correção empírico.

Porém, o cálculo teórico de ϕ é complicado (Correia et al. 1997), outros métodos foram desenvolvidos. Os métodos mais utilizados são os aqueles da abordagem aditiva, onde a tensão superficial é descrita como a soma de contribuições independentes, cada uma derivada de um tipo diferente de interação intermolecular (Shalel-Levanon e Marmur, 2003).

2.5.3.2 Medições de ângulo de contato

Os métodos de cálculo de energia da superfície são baseados em dados de ângulo de contato formado por um líquido depositado em uma superfície sólida.

O ângulo de contato, por sua vez, pode ser medido por diferentes métodos (Manual DSA 100, Krüss GmbH):

Método estático

Neste método, o tamanho da gota não se altera durante a medição. O ângulo de contato não é constante devido às interações na borda da superfície. Estas interações podem ser: evaporação do líquido, migração de surfactantes, migração de substâncias dissolvidas da fase líquida para a sólida, reações químicas, o sólido pode ser dissolvido ou inchado pelo líquido.

Método dinâmico

O método dinâmico descreve o processo na interface líquido/sólido durante o aumento do volume da gota (avanço de ângulo) ou a diminuição do volume (retração de ângulo).

- Avanço de ângulo: durante a medição, o volume da gota é constantemente aumentado pela adição de mais líquido. Neste caso, a medição ocorre sempre em uma nova área de contato.
- Retração de ângulo: neste caso, a medição é realizada à medida que o volume da gota é diminuído.

A diferença entre os ângulos obtidos durante o aumento e diminuição da gota fornece informações sobre a histerese apresentada pela superfície e,

consequentemente, sobre as heterogeneidades químicas ou rugosidade da superfície.

2.5.3.3 Cálculo da energia de superfície

O método de Zisman (Zisman, 1963) é considerado como uma das primeiras tentativas de relacionar o ângulo de contato com a energia de superfície de sólidos. O método introduz a definição de energia crítica de superfície (γ_C), que é definida como a tensão superficial de um líquido de referência que molha completamente a superfície ($\gamma_L = \gamma_C$). Para isto, os cossenos dos ângulos de contato θ de diferentes líquidos são mensurados e obtém-se a linha de regressão no gráfico de $\cos(\theta)$ pela tensão superficial do líquido. O líquido que molha completamente a superfície é aquele obtido na extrapolação para $\cos(\theta) = 1$ (Gindl et al., 2001).

A energia crítica de superfície, obtida por este método, não é a real energia de superfície, mas somente um parâmetro empírico relacionado à energia real. Este método não é usualmente utilizado para o cálculo da energia de superfície em experimentos, porém é citado por ser o primeiro método a tentar correlacionar o ângulo de contato com a energia de superfície e, a partir deste método, foram desenvolvidos os demais métodos citados.

Fowkes (1963) foi o primeiro a calcular a tensão interfacial a partir de dados de tensão superficial. Ele especificou as interações representadas pelo parâmetro ϕ assumindo que somente as interações de mesmo tipo poderiam ocorrer entre as fases (Manual DSA 100, Krüss GmbH). Ele assumiu que somente as interações dispersivas contribuem para a tensão superficial e, portanto:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} \quad (2.21)$$

Esta abordagem é útil somente quando o líquido e o sólido são apolares e constitui uma aproximação razoável somente quando um deles é apolar.

Para líquidos polares, o método de Owens, Wendt, Rabel e Kaelble assume que existe uma componente polar da tensão superficial. De acordo com este modelo, a tensão superficial é a soma dos componentes polar e de dispersão.

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad (2.22)$$

Para a tensão interfacial entre sólido e líquido, tem-se:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} - 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p} \quad (2.23)$$

Esta equação combinada com a equação de Young leva a:

$$\gamma_L(\cos \theta + 1) = 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p} \quad (2.24)$$

Outras abordagens são o modelo ácido-base de Lewis e a média harmônica de Wu. Na abordagem de Lewis, a componente polar é dividida em parte ácida γ^+ e parte básica γ^- , que leva à seguinte equação:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + \sqrt{\gamma_S^+ \gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_S^- \gamma_L^+} \quad (2.25)$$

Para sistemas de baixa energia (energia de superfície até 35 mN/m), o método de Wu pode ser usado como alternativa. Neste método, é utilizada a média harmônica, ao invés da média geométrica dos componentes polares e de dispersão.

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 4 \cdot \left(\frac{\gamma_S^d \gamma_L^d}{\gamma_S^d + \gamma_L^d} + \frac{\gamma_S^p \gamma_L^p}{\gamma_S^p + \gamma_L^p} \right) \quad (2.26)$$

Com o auxílio destes métodos, é possível calcular a tensão interfacial entre líquidos, desde que suas tensões superficiais e as componentes polar e de dispersão sejam conhecidas. Adicionalmente, as energias de superfície dos sólidos também podem ser calculadas. Para tanto, deve-se obter o ângulo de contato dos respectivos líquidos durante a fase de contato com a superfície do sólido.

A chamada equação de estado ou método de um líquido foi desenvolvida por Newman et al (1974). que derivaram uma equação de estado para a tensão interfacial sólido-líquido:

$$\gamma_{SL} = \gamma_L + \gamma_S - 2\sqrt{\gamma_L \gamma_S} e^{-\beta(\gamma_L - \gamma_S)^2} \quad (2.27)$$

Onde β é uma constante empírica com um valor médio de $0,0001057 \text{ (m}^2/\text{mJ)}^2$. Juntamente com a equação de Young, a equação de estado permite o cálculo da energia livre de superfície de um sólido γ_S a partir de um único valor de ângulo de contato com um líquido de tensão superficial conhecida γ_L , mas os componentes de dispersão e polares não podem ser calculados (Gindl et al., 2001). Correia et al. (1997) obtiveram valores bastante discrepantes para as energias de superfície de sólidos calculadas a partir da equação de Neumann (Neumann et al., 1974), utilizando líquidos polares como água e glicerol, em comparação com outros métodos e, aparentemente, a equação de Neumann é fortemente dependente do líquido utilizado, sendo mais indicado para líquidos apolares.

A escolha do método de cálculo de energia livre da superfície de sólidos é, de maneira geral, dependente dos líquidos padrões a serem escolhidos. Segundo Shalel-Levanon e Marmur (2003), para os métodos de Owens e Wendt e ácido-base, os erros serão mínimos se um dos líquidos escolhidos for apolar e, os erros serão maiores quanto mais similares forem as características dos líquidos.

2.5.3.4 Influência da rugosidade e heterogeneidade química na determinação de ângulo de contato

O ângulo de contato de Young, utilizado nas equações de cálculo de energia de superfície, baseia-se em um modelo ideal de sistema sólido-líquido-fluido e, portanto, assume que o sólido tenha uma superfície ideal. Porém, não é o que ocorre na maioria das superfícies reais, que possuem superfícies quimicamente heterogêneas e rugosas.

A influência da rugosidade na determinação do ângulo de contato é objeto de estudos (Marmur, 2006), também para superfícies de papéis (Ferreira, Moutinho e Figueiredo, 2008).

Wenzel (1936) propôs um modelo para correção do ângulo de contato a partir de dados prévios de rugosidade da superfície:

$$\cos\theta_W = r_r \cdot \cos\theta_Y \quad (2.28)$$

onde r_r é a razão de rugosidade, definida como a razão entre a área atual, W e a área do sólido projetada, Y ($r_r = 1$ para superfícies lisas e $r_r > 1$ para superfícies rugosas).

Figura 2.12 – Gota séssil em superfície lisa (a) e rugosa (b) (Kumar e Prabhu, 2007; Wakeham et al., 2007)

Se θ_Y é menor que 90° , o aumento da rugosidade (e, consequentemente, de r) induzirá uma diminuição de θ_W . Isto significa que um aumento da rugosidade aparente da fase sólida gera uma diminuição do ângulo de contato da área atual e, consequentemente, uma melhor molhabilidade. Entretanto, se θ_Y é maior que 90° , uma superfície mais rugosa induzirá um aumento de θ_W .

Porém, esta equação baseia-se no fato de que o líquido penetra completamente nos sulcos da superfície. Segundo Marmur (2006), estudos recentes mostram que, se a gota é cerca de duas ou três ordens de grandeza maior que a rugosidade, este requisito é atingido.

Quando se considera cavidades e poros presentes na superfície sólida, estes podem causar efeitos negativos e positivos. Cavidades relativamente grandes em combinação com fluidos viscosos podem promover a inclusão de bolhas de ar na

interface. Cassie (1948), por sua vez, propôs um modelo para sólidos com superfícies heterogêneas.

$$\cos\theta_C = x_1\cos\theta_{Y1} + x_2\cos\theta_{Y2} \quad (2.29)$$

Onde x é a fração de área caracterizada por um dado composto químico e os índices 1 e 2 referem-se às diferentes fases de uma superfície sólida. Assim como para a equação de Wenzel, para gotas suficientemente grandes, esta aproximação se torna melhor.

Figura 2.13 – Gota sésil em superfície heterogênea, segundo modelo de Cassie (Bormashenko, 2010)

Se a fase 2 representa poros ou cavidades com ar, o ângulo de contato aumentará para 180° (pois não há molhamento).

$$\cos\theta_C = x_1\cos\theta_{Y1} - x_2 \quad (2.30)$$

O ângulo de contato θ_C diminuirá somente se o líquido é capaz de empurrar o ar e penetrar na capilaridade. Se o líquido possui viscosidade baixa, ele se espalhará pela cavidade e preencherá os poros (Courard, Michel e Martin, 2011).

2.5.4 ANÁLISE QUÍMICA DA SUPERFÍCIE

As novas técnicas de análise químicas de papéis baseiam-se em técnicas de espectroscopia. As técnicas que podem ser utilizadas no estudo de papel estão as espectroscopias de fotoelétrons por raios X (XPS – *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*), a espectroscopia de massa por íons secundários (SIMS – *Secondary Ion Mass Spectroscopy*), espectroscopia por energia dispersiva (EDS – *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy Analysis*), espectroscopia Raman, FT-IR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) e a espectroscopia em infravermelho próximo.

Koljonen (2004) em sua tese utilizou os métodos XPS, ToF-SIMS, AFM, ângulo de contato (balança de Wilhelmy) e FTIR-PAS (*Fourier Transform Infrared-Photoacoustic Spectroscopy*) para caracterizar a superfície de diferentes pastas mecânicas e os efeitos de diferentes tratamentos, como branqueamento com peróxido de hidrogênio, tratamento alcalino e com ozônio e lavagem com água sobre a superfície. Este trabalho mostra a aplicação destas técnicas na análise de superfície, e que estas técnicas podem ser complementares.

A utilização das técnicas de XPS, ToF-SIMS, AFM na análise de superfície pode ser vista também em Fardim et al. (2005).

Outros autores reportam o uso de XPS na análise da superfície do papel, como Chen e Tanaka, 1998 e outros na análise da superfície de fibras, como Johansson (2002); Hultén et al. (2006).

A importância da utilização das imagens geradas por ToF-SIMS é descrita por Fardim e Holmbom (2005). Segundo os autores, o método possui vantagens sobre os métodos MEV, que fornece apenas informações morfológicas, e os métodos EDS e XPS, que possuem baixa resolução lateral e não são aplicáveis para estudo em papel e revestimento em escala nanométrica. Já o ToF-SIMS, é o único destes métodos que fornece a distribuição química na superfície de papéis e revestimento, porém possui limitações em fornecer detalhes morfológicos.

Parfitt et al. (2003) mostra a utilização do ToF-SIMS na análise da superfície de papéis tipo tissue (para fins sanitários) e tenta relacionar a composição química da superfície com a propriedade relacionada ao atrito do papel (maciez), por meio do sistema de avaliação Kawabata, utilizado na indústria têxtil para mensurar, objetivamente, as propriedades mecânicas das fibras têxteis.

Vikman e Sipi (2003) utilizaram FTIR e Raman para estudar as interações tinta-papel em impressões digitais. Segundo os autores, as espectroscopias vibracionais (IR e Raman) fornecem informações sobre as interações reais entre tinta e papel, além de fornecer a caracterização molecular detalhada, com um mínimo de exigências de

ambiente e fácil preparação de amostras. Em seu trabalho, o FTIR não conseguiu identificar claramente os componentes devido à natureza da tinta (à base de corante) que penetra mais profundamente no revestimento. Já o Raman, pode detectar facilmente o corante e analisar a degradação do mesmo com a exposição à luz, sendo que o método de espectroscopia Raman por ressonância UV é o mais promissor para estudos em fotodegradação de impressão *inkjet*.

Outra técnica recente combina a espectroscopia Raman com a microscopia de AFM, obtendo perfis químicos e topográficos da mesma área da amostra, o que pode auxiliar na interpretação das interações entre tinta e superfície.

Eronen, Osterberg e Jaaskelainen (2009) apresentam resultados da análise combinada de Raman e AFM realizada para acompanhar as mudanças químicas e morfológicas de mercerização de celulose e verificam o potencial deste equipamento no estudo de celulose.

Neste estudo, duas técnicas de caracterização química da superfície serão utilizadas: a espectroscopia por energia dispersiva (EDS) e a espectroscopia Raman.

2.5.4.1 Espectroscopia por energia dispersiva

Na espectroscopia por energia dispersiva (EDS), a amostra é bombardeada com um feixe fino de elétrons e os raios-X emitidos da amostra podem ser usados para identificar os elementos presentes na amostra. Segundo Maliska (2004), com a correta preparação da amostra e o uso de programas adequados, a composição elementar da amostra pode ser determinada quantitativamente com precisão de até 1%. A intensidade dos raios-X gerados é proporcional à concentração de cada elemento.

Quando um feixe de elétrons atinge a superfície, cada elemento produz um raio X característico, o que permite, portanto, a identificação dos elementos presentes na amostra.

Quando um elemento perde um elétron da camada interna devido ao feixe de elétrons recebido, um elétron da camada externa ocupa o lugar do elétron perdido e a perda de energia neste processo produz o raio X. As camadas são designadas por K, L, M e N, na ordem crescente de energia (distância do núcleo). O raio X produzido é nomeado de acordo com a camada de onde o elétron foi retirado e, pela comparação das energias características produzidas pela amostra com os dados padrões de cada elemento, é possível a identificação destes.

Para a análise de papéis, que são amostras não condutoras, necessita-se que estas sejam recobertas com um filme fino de carbono ou ouro para evitar o acúmulo de carga elétrica na superfície da amostra, o que poderia causar interferências na detecção dos raios X e na identificação dos elementos.

A EDS é usualmente apresentada juntamente com a microscopia eletrônica de varredura.

2.5.4.2 Espectroscopia Raman

O princípio da espectroscopia Raman baseia-se na detecção da luz espalhada quando a molécula é irradiada por uma luz monocromática.

Segundo Agarwal e Atalla (1995), o fenômeno no qual se baseia a espectroscopia Raman pode ser descrita com referência à espectroscopia por infravermelho, onde há a transição de uma molécula de um estado fundamental (M) para um estado vibracionalmente excitado (M^*) pela absorção de um fóton com energia igual à diferença entre as energias dos estados fundamental e excitado. O processo inverso ocorre na emissão por infravermelho. Em moléculas complexas, as frequências dos fótons infravermelhos que a molécula absorve e que podem ser interpretadas em termos dos movimentos vibracionais característicos da molécula, podem ser associadas aos grupos funcionais que possuem modos vibracionais característicos localizados.

As mesmas transições entre os estados vibracionais (M) e (M^*) resultam em espalhamento Raman, porém no Raman os fótons envolvidos não são absorvidos ou

emitidos, mas deslocados em frequência (ou comprimento de onda), de acordo com a energia vibracional da transição ocorrida. No espalhamento inelástico de *Stokes*, a molécula excitada passa para um nível vibracional superior e o fóton emitido possui energia menor que a luz (*laser*) incidente; no processo *anti-Stokes*, que é paralelo à emissão, os fótons espalhados passam para frequências maiores ao absorver a energia liberada pelas moléculas na sua transição para o estado fundamental. Normalmente, a região de *Stokes* em um espectro Raman é mais intenso que uma região *anti-Stokes*, já que a maioria das moléculas está no nível fundamental vibracional na temperatura ambiente (Vyörykkä, 2004). O processo que dá origem aos fótons é o chamado espalhamento *Rayleigh*.

Segundo Faria (2011), como as espécies químicas presentes são complexas, as frequências detectadas são muitas e precisam ser separadas e as intensidades medidas. Assim, o espectro Raman é a representação gráfica da intensidade da radiação espalhada em função da sua energia, dada em número de onda.

A espectroscopia Raman tem sido utilizada na caracterização da superfície de diversos tipos papéis (Witec, 2010; Vyörykkä, 2004) e sua utilização para papéis vem crescendo pela redução do tempo de aquisição e a redução do efeito de fluorescência induzida que interferem no sinal Raman.

3 METODOLOGIA

3.1 ENSAIOS PRELIMINARES PARA ESCOLHA DE AMOSTRAS

Para verificar a aplicação das teorias de molhamento e penetração de tinta em papéis, e devido à grande gama de papéis com diferentes características superficiais e de absorção, as amostras escolhidas devem ser capazes de cobrir uma faixa relativamente ampla considerando-se a rugosidade de superfície, a porosidade e os processos de fabricação. Desta maneira, o objetivo é escolher amostras de diferentes procedências.

Sabe-se que os métodos tradicionais de análise são capazes de caracterizar amostras com maiores diferenças de superfície (Neves et al., 2004). Porém, não há informações sobre o quão distante encontram-se os resultados de um conjunto de amostras tão distinto, utilizando-se a microscopia de força atômica (AFM), que é considerada, dentre os métodos citados neste trabalho, a de maior resolução. Desta maneira, foi realizado um teste preliminar com amostras de diferentes níveis de rugosidade para comparação deste com os métodos tradicionais de determinação de rugosidade.

A segunda etapa desta análise preliminar foi verificar até que ponto os métodos tradicionais de ensaio, apesar de fornecerem resultados por vezes indiretos sobre as características do papel, são capazes de explicar as diferenças existentes entre a qualidade de impressão e, portanto, as diferenças entre as dinâmicas de absorção de papéis similares.

Para tanto, foi escolhido um conjunto de papéis similares, sem revestimento, voltado para impressão digital.

3.1.1 ANÁLISE DOS PAPÉIS VOLTADOS PARA IMPRESSÃO DIGITAL DISPONÍVEIS NO MERCADO

O uso das novas técnicas de microscopia e espectroscopia não impede o uso de técnicas mecânicas e ópticas utilizadas atualmente pela maioria dos laboratórios de análise de qualidade de papéis. Essas técnicas que, neste trabalho, serão denominadas como “tradicionais” ou “clássicas”, serão analisadas em relação a sua capacidade de predição de qualidade de impressão *inkjet* final. A vantagem do uso destas técnicas é o seu baixo custo de manutenção, fácil procedimento operacional e análise de resultados.

Nesta etapa, o objetivo foi caracterizar os papéis não revestidos, voltados para impressão digital, via ensaios tradicionais. Para tanto, foram analisadas quatro amostras de papéis multiuso, tamanho A4, gramatura nominal 75 g/m². A escolha baseou-se em papéis produzidos no Brasil e disponíveis no mercado a varejo. Os papéis foram identificados com letras (A a D), sendo que cada letra corresponde à amostra de papel de um fabricante nacional.

As propriedades dos papéis foram analisadas segundo os ensaios físicos e químicos mais comumente utilizados, e comercialmente aceitos, que estão ligados às características de superfície do papel e de porosidade. O quadro 3.1 apresenta os ensaios que foram realizados-

Ensaio	Método
Gramatura	ABNT NBR NM-ISO 536:2000
Espessura e volume específico	ABNT NBR NM-ISO 534:2006
Permeância ao ar, método Bendtsen	ABNT NBR 14255:2002
Aspereza ou lisura (método de fuga de ar) - Parte 2: Método Bendtsen	ABNT NBR NM-ISO 8791-2:2001
Capacidade de absorção de água - Método Cobb	ABNT NBR NM-ISO 535:1999

Quadro 3.1 – Lista de ensaios tradicionais realizados nos papéis

Todos os ensaios foram realizados em atmosfera condicionada a 23°C e 50% de umidade relativa e as amostras foram mantidas nestas condições por 24 horas antes do ensaio.

Descrição dos ensaios

1) Gramatura

A gramatura pode ser descrita como a massa do papel expressa em gramas por metro quadrado. A medição é feita através de corpos de prova, por meio da pesagem dos mesmos em balança.

A gramatura afeta a maioria das propriedades físicas, principalmente as mecânicas e ópticas e, por isso, algumas propriedades referem-se à gramatura como o índice de tração, que é o quociente entre a resistência à tração e a gramatura.

2) Espessura e volume específico

A espessura é definida como distância perpendicular entre as duas superfícies principais do papel. A medição é feita através de um micrômetro padronizado que possui dois discos planos e paralelos, entre os quais se coloca o corpo de prova.

A espessura é afetada pela composição fibrosa, grau de refino e, principalmente, pela calandragem que, por sua vez, afeta as propriedades mecânicas e ópticas do papel.

O volume específico é definido como o volume, em centímetros cúbicos ocupados por um grama de papel e é dado por:

$$\text{Volume específico} = \frac{\text{Espessura}}{\text{Gramatura}} \quad 3.1$$

O valor recíproco do volume específico é a densidade específica. Ambos são frequentemente denominados de aparente, por incluir os espaços do papel preenchidos por ar. O volume específico é afetado por muitos fatores que podem ser classificados em: grau de ligação das fibras, presença de muitos materiais não fibrosos que preenchem os espaços vazios, e calandragem.

3) Permeância ao ar, método Bendtsen

Como já descrito no item 2.5.2.1, a permeância ao ar é definida como sendo a propriedade que permite a passagem de ar através do papel sob uma diferença de pressão. É uma propriedade estrutural do papel que depende do número, tamanho, formato e distribuição dos poros no papel. A permeância ao ar não deve confundida com a porosidade, que é a razão entre o volume de poros e o volume total do papel.

No método Bendtsen, o corpo de prova é fixado entre uma superfície plana e um anel metálico circular e o ar é suprido a uma pressão normalizada de 1,47 kPa na área interna do anel e, a seguir, é medida a velocidade do fluxo de ar que passa entre o anel e o corpo de prova, em mL/min. O equipamento consiste de um compressor e de um reservatório estabilizador de pressão para suprir ar, de um medidor de vazão com dispositivo para controle de pressão e um cabeçote medidor, constituído de um anel metálico de dimensões e peso conhecidos que é colocado sobre o papel.

4) Aspereza, método Bendtsen

Os princípios e métodos para este ensaio foram descritos no item 2.5.1.2 e seguem os princípios de vazão de ar do método Bendtsen, porém com a medição da vazão de ar que escapa entre a borda do anel e a superfície.

Os ensaios de permeância e aspereza podem ser realizados no mesmo equipamento, realizando a troca do cabeçote.

5) Capacidade de absorção de água – Método Cobb

O método Cobb de medição da capacidade de absorção de água testa a quantidade de água que o papel absorve em um dado intervalo de tempo. Neste teste, um anel metálico é acoplado a uma amostra de papel previamente pesada, sobre uma placa de metal recoberta de borracha. Uma quantidade conhecida de água é adicionada ao anel metálico, que permanece sobre o papel por um período de tempo conhecido,

e é rapidamente retirado. O anel de metal é solto, o excesso de água é retirado e a amostra é novamente pesada. A capacidade de absorção é medida como:

$$Ab_{Cobb} = (m_2 - m_1) \times A \quad 3.2$$

Onde m_2 é a massa final, m_1 é a massa inicial e F é a área de ensaio (100 cm^2 para aparelhos convencionais).

O papel em si possui pouca resistência à penetração de fluidos. As aplicações nas quais a resistência à penetração de fluidos é necessária depende, portanto, do revestimento utilizado. Assim, o teste Cobb se aplica para papéis revestidos, não sendo um teste a ser feito em folhas formadas em laboratório, onde não há adição de cargas, nem revestimento.

Como estes ensaios são tradicionais e utilizados habitualmente pelas indústrias em seus controles de qualidade, os procedimentos destes ensaios são descritos por normas brasileiras (NBRs), publicadas pela Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT. Algumas das normas são traduções literais de normas Mercosul (NM) e normas internacionais da *International Organization for Standardization* (ISO) e, por isso, são denominadas ABNT NBR NM-ISO.

Os papéis foram ensaiados no Laboratório de Papel e Celulose do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo.

A partir dos resultados obtidos, verificou-se se estes eram capazes de refletir diferenças na qualidade de impressão. Para tanto, os papéis foram submetidos à impressão de uma imagem padrão em preto e branco, em impressora HP 5650, no nível de qualidade de impressão “melhor”. O meio-tom das impressões foi variado de 20% a 100%. Para realizar esta impressão, foram seguidas as recomendações da norma ASTM F 1174-01: “*Standard Practice for Using a Personal Computer Printer as a Test Instrument*”, sendo as impressões realizadas em ambiente condicionado a $50,0 \pm 2,0 \%$ de umidade relativa e $23,0 \pm 1,0 \text{ }^\circ\text{C}$. As impressões obtidas foram analisadas em microscópio óptico e por densidade óptica. O equipamento utilizado para a medição de densidade óptica foi um espectrodensitômetro marca X-Rite, modelo 504.

A densidade óptica é definida como (norma ASTM D7305):

$$\text{Densidade óptica} = \log_{10} (1/R_{\text{Refl}}) \quad 3.3$$

A densidade óptica é a medida da propriedade de absorção de luz do material, expressa pelo logaritmo do recíproco do fator de reflectância, e valores maiores de densidade indicam que mais luz é absorvida.

Em termos de impressão *inkjet*, a densidade óptica mede a habilidade da cabeça de impressão para fornecer a maior quantidade de tinta em um dado local do papel. Quanto mais tinta e mais pontos puderem ser fixados em uma dada área do papel, maior a densidade óptica. Portanto, para uma mesma cabeça de impressão, em uma mesma área, a maior densidade óptica é um indicativo da menor penetração de tinta.

3.1.2 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE DA AFM

A primeira parte do estudo preliminar para escolha das amostras foi analisar amostras com diferentes níveis de rugosidade da superfície para verificar a sensibilidade da AFM, frente a outros métodos tradicionais de ensaio, que são de menor custo, e que possuem procedimentos normatizados.

Para isto, foram analisadas amostras de papel disponíveis no mercado, destinadas à impressão digital. Foram utilizadas: uma amostra de papel reciclado denominada “Reciclado” com cerca de 75 g/m², uma amostra de papel denominada branco “Office” de 75 g/m² sem recobrimento, uma amostra de papel denominada “Couché” (revestido) com gramatura entre 70 g/m² e uma amostra de papel laminado denominada “Glossy” com gramatura de 180 g/m². Estas amostras também representam diferentes níveis de rugosidade, em ordem decrescente.

Os papéis denominados “Reciclado” e “Office” são comercialmente denominados como papéis *multiuso*, ou seja, apropriados para impressão *inkjet* e eletrofotográfica, enquanto que as amostras “Couché” e “Glossy” são voltadas exclusivamente à impressão *inkjet*. Todas as amostras são destinadas aos SoHos.

O papel couché é produzido, normalmente, a partir do papel de imprimir, mediante a aplicação de revestimento (tinta), podendo receber acabamento brilhante ou texturizado. O papel glossy é um papel revestido, com superfície altamente brilhante e voltado para impressão de alta definição.

Os papéis foram ensaiados no Laboratório de Papel e Celulose do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo. Foram realizados ensaios tradicionais da área de papel e celulose, baseados em princípios físicos. Os ensaios escolhidos foram a Aspereza Bendtsen e o PPS, que analisam, indiretamente, a rugosidade do papel.

Os ensaios foram realizados em cinco folhas diferentes para cada amostra.

Para a análise de topografia por AFM, foi utilizado o equipamento NanoScope IIIA, do Laboratório de Filmes Finos – LFF do Instituto de Física da USP, com acessórios para a realização de Microscopia de Força Atômica.

As amostras foram analisadas por AFM no modo Contact, com amplitude de varredura de 10 μm a 50 μm . Das imagens obtidas, serão analisados os valores de rugosidade por RMS.

3.2 ENSAIOS NAS AMOSTRAS ESCOLHIDAS

Após a análise dos resultados dos testes preliminares, foram escolhidos os tipos de papéis apresentados no Quadro 3.2.

Sigla da amostra	Descrição
Glassine	Papel glassine
Revestido	Papel revestido para impressão
Digital	Papel para impressão digital
Reciclado	Papel reciclado para impressão digital
Jornal	Papel jornal

Quadro 3.2 – Designações das amostras

O papel glassine representa o limite inferior de rugosidade e capacidade de absorção, enquanto que o papel jornal representa o limite superior para as mesmas propriedades.

3.2.1 DESCRIÇÃO DAS AMOSTRAS

Este item tem por objetivo apresentar uma breve descrição das principais características dos papéis escolhidos e o seu processo de obtenção.

Glassine

Papel glassine, cristal ou pergaminho é um papel liso, proveniente de pasta celulósica obtida por processo químico, que tem como principais características a transparência e baixa permeância ao ar, obtidas mediante elevado grau de refino no processo produtivo e pelo processo de supercalandragem ao qual é submetido após a formação. É muito resistente ao ar, à umidade e às gorduras e é usado para imprimir sobrecapas de livros, em embalagens de alimentos, como proteção de frutas nas árvores e como papel autoadesivo (Barroti e Bergman, 1988b).

Revestido

Tipo de papel produzido com pasta química branqueada, revestido com uma camada composta de pigmentos (caulim, carbonato de cálcio, dióxido de titânio) e ligantes, com acabamento brilhante ou fosco, utilizado na impressão de alta qualidade. O revestimento atribui características ao papel como lisura, melhorando a uniformidade da superfície; brilho, aumentando a reflexão da luz e a ancoragem da tinta.

Digital

O papel denominado neste estudo de papel “digital” é aquele papel de impressão, sem revestimento, fabricado com pasta química branqueada, com alto conteúdo de carga mineral, alta alvura, boa colagem interna e superficial, produzido nas gramaturas de 60 g/m² a 150 g/m², com elevada resistência superficial, resistência à água, estabilidade dimensional, boa rigidez e tendência ao encanoamento reduzida.

Reciclado

Papel fabricado com pasta celulósica obtida de papéis usados, destintados e branqueados, ou a partir de aparas de impressão ou de conversão.

Segundo a norma ABNT NBR 15755: Papel e cartão reciclados – Conteúdo de fibras recicladas – especificação, para que sejam considerados reciclados os papéis devem ser constituídos de, no mínimo, 50% de material de fibras celulósicas recuperado (pós-consumo e/ou pré-consumo) sendo destes, obrigatoriamente, 25% pós-consumo. O material considerado como pré-consumo é aquele “desviado do fluxo de resíduos durante um processo de manufatura”. Exclui-se a reutilização de materiais gerados em um processo e capazes de serem reaproveitados dentro do mesmo processo que os gerou. Já o material pós-consumo é aquele que já foi utilizado pelo consumidor final, em domicílios ou instalações comerciais, industriais e institucionais, incluindo devoluções de material da cadeia de distribuição.

Jornal

O papel denominado neste estudo de papel “jornal” é aquele fabricado predominantemente a partir de pasta celulósica obtida pelo processo mecânico, com gramatura de 45 g/m² a 56 g/m² (Barroti e Bergman, 1988b), sem colagem superficial. O papel jornal possui uma quantidade relativamente alta de lignina e, por isso, não deve ser utilizado na impressão de meios que devem ser arquivados, pois são susceptíveis à degradação física em contato com a luz.

Todos os papéis analisados estavam disponíveis comercialmente no mercado brasileiro, na época da coleta. As análises foram realizadas nas faces indicadas para impressão, no caso dos papéis “Revestido”, “Digital” e “Reciclado”. Para a amostra “Glassine”, o lado mais brilhante foi escolhido e para a amostra “Jornal”, um dos lados foi denominado como lado superior (“lado A”). Análises posteriores por MEV nos dois lados deste papel mostraram que ambas as faces possuíam características bastante semelhantes.

3.2.2 ANÁLISE DE FIBRAS

O objetivo da análise de fibras é confirmar as características esperadas das fibras presentes em cada tipo de papel e, a partir da caracterização das fibras, relacionar os tipos de fibras e processos produtivos com as características de superfície e de porosidade.

Para a análise das fibras presentes em cada amostra analisada, foi utilizado o procedimento de determinação da composição fibrosa segundo a norma ABNT NBR 14132:2008: Papel, cartão e pasta celulósica - Análise da composição fibrosa - Método de ensaio com o corante Graff "C" e utilizando também o corante Floroglucinol.

As amostras foram desagregadas em água e as lâminas foram preparadas para observação em um microscópio óptico marca Leica, modelo DM LP, em um aumento de 400x.

O corante Graff "C" é capaz de identificar a maioria das fibras usuais utilizadas na fabricação de papel e seu uso baseia-se nas diferenças de tonalidade e intensidade de cor, quando aplicado nas fibras. As principais aplicações deste corante, neste trabalho, estão na diferenciação de fibras de origem:

- química, semiquímica ou mecânica;
- de coníferas ou folhosas.

O corante floroglucinol permite a identificação de fibras provenientes de pasta de alto rendimento.

3.2.3 RUGOSIDADE

3.2.3.1 Métodos tradicionais de análise de rugosidade de papéis

Dois tipos diferentes métodos por vazão de ar foram utilizados: aspereza Bendtsen e lisura Bekk. Os equipamentos utilizados foram um aparelho de medição de

rugosidade Bendtsen, modelo 6 de Andersson & Sorensen e um equipamento de lisura Bekk, modelo 58-05-00, da Büchel BV (grupo TMI).

Os testes foram realizados no Laboratório de Papel e Celulose no IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo.

Como procedimento, foram seguidas as normas ABNT NBR NM-ISO 8791-2 e ISO 5627 para a determinação da rugosidade Bendtsen e lisura Bekk, respectivamente. Os termos “rugosidade” e “lisura” podem ser considerados sinônimos, porém, se o valor da propriedade aumenta à medida que a superfície se torna mais lisa, o método é denominado como "medição da lisura", caso contrário, o método é referido como "medição de rugosidade" (Bichard, 1992; Bristow, 2009).

3.2.3.2 Perfilômetro óptico por interferometria

Para este estudo, foram utilizados papéis com diferentes ordens de grandeza de rugosidade, para verificar os limites de detecção do método interferométrico e da significância dos valores dos parâmetros de rugosidade obtidos por ele.

Para as medições de rugosidade, foi utilizado um perfilômetro por interferometria, Wyko 9000 da Veeco, pertencente ao VTT - *Technical Research Centre of Finland*. As medições foram realizadas em três níveis diferentes de aumento utilizando três objetivas: 5x, 20 x e 50x com FOV (*field-of-view* = campo de visão) de 1x. Os respectivos campos de visão efetivos para cada objetiva são apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Campos de visão efetivos

Objetiva (FOV = 1x)	Dimensões (mm)	Área (mm²)
5x	1,263 x 0,947	1,19606
20x	0,315 x 0,236	0,07434
50x	0,126 x 0,095	0,01197

Para cada amostra e cada aumento, foram obtidas imagens e também parâmetros de rugosidade em cinco posições diferentes da amostra.

3.2.3.3 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para caracterizar a superfície dos papéis escolhidos. Para a análise das amostras no equipamento utilizado, é necessário um recobrimento das amostras com uma fina camada de carbono para evitar o acúmulo de cargas elétricas na superfície que poderiam afetar o sinal. O recobrimento foi realizado com o equipamento Sputter coater, marca Emitec, modelo SC7640.

O equipamento utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo (MEV/FEG), marca FEI modelo QUANTA 400, com detector INCA PentaFETx3 do Laboratório de Corrosão e Proteção do IPT.

Das folhas de cada amostra foram extraídos corpos de prova quadrados com cerca de 1 cm de lado. Os corpos de prova foram introduzidos na câmara do equipamento simultaneamente.

3.2.4 POROSIDADE

3.2.4.1 Métodos tradicionais de análise de porosidade e permeância ao ar em papéis

Como descrito anteriormente, pelos valores de gramatura e espessura é possível determinar a densidade aparente e, a partir deste valor, obter a porosidade, definida como a razão entre o volume dos poros e o volume total. A porosidade é calculada pela densidade aparente do papel em relação à densidade sólida da celulose (densidade da fibra $\sim 1,55 \text{ g/cm}^3$).

Portanto, a densidade (ou volume específico) pode ser considerada como uma primeira análise qualitativa da porosidade em um papel.

Para comprovar a capacidade qualitativa da análise do volume específico como indicativo da porosidade do papel, as amostras foram submetidas a uma análise de permeância pelo método de vazão de ar. O método escolhido foi o de permeância

ao ar – Gurley. O equipamento utilizado foi um densímetro Gurley, marca Regmed, modelo PGH.

3.2.4.2 Intrusão de mercúrio

Para as análises, foi utilizado um porosímetro de mercúrio marca Micromeritics, modelo Autopore IV 9500, do Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo da Escola Politécnica da USP.

A pressão aplicada foi de 19 a 60.000 psia, e analisada em 25 pontos de aumento e diminuição de pressão, com tempo de estabilização de 10 segundos por ponto. O ângulo de contato utilizado foi de 130°.

A amostra foi cortada em formato circular, com cerca de 4 cm de diâmetro, de tal maneira que o diâmetro da amostra coincidissem com o diâmetro do vaso do penetrômetro e não houvesse deslocamento da amostra. Nesta dimensão, cada corpo de prova possuía cerca de 0,04 g.

3.2.4.3 Microtomografia

Para a análise por microtomografia, foi utilizado um microtomógrafo MicroXCT-400 da Xradia da Área de Perícias de Balística Forense do Instituto Nacional de Criminalística, do Departamento de Polícia Federal. Para a reconstrução das imagens, foi utilizado o *software* do próprio equipamento.

A objetiva utilizada possuía 20x de aumento e a distância entre a fonte e a amostra era de 52 mm e a distância entre o detector e a amostra era de 15 mm. A voltagem da fonte era de 80 kV com 10W de potência e o tempo de exposição estabelecido foi de 20,0 segundos.

Para a aquisição das imagens, foi estabelecida uma rotação de 360°, obtendo-se 360 imagens com tamanho de pixel de 1,0404 µm.

3.2.5 ÂNGULO DE CONTATO

3.2.5.1 Ângulo de contato para líquidos padrões

As determinações dos ângulos de contatos e cálculo de energia de superfície foram feitas com o equipamento CAM 200, da KSV Instruments Ltd., nas dependências do VTT - *Technical Research Centre of Finland*, utilizando cinco líquidos padrões (Tabela 3.2):

Tabela 3.2 – Componentes da tensão superficial dos líquidos de teste (mN/m)

<i>Líquido</i>	γ	γ^d	γ^d/γ	γ^+	γ^-
Água	72,8	21,8	0,30	25,5	25,5
Etilenoglicol	48,0	29,0	0,60	1,92	47,0
Tricresilfosfato	40,9	39,2	0,96	-	-
Formamida	58,0	39,0	0,67	2,28	39,6
Diodometano	50,8	50,8	1,00	-	-

Obs.: As informações sobre tensão superficial são fornecidas pelo fabricante do equipamento em questão.

γ^d = dispersão

γ^+ = ácido

γ^- = básico

A gravação das imagens foi estabelecida em 80 mspf (ms por quadro) para os primeiros 20 quadros e depois para 1spf (segundo por quadro) para os últimos 20 quadros. O tempo total de gravação para cada determinação foi de, aproximadamente, 20 segundos.

A absorção das amostras de papel, especialmente nas não revestidas, é muito alta para a correta medição do ângulo de contato, já que o chamado “ângulo de contato mais estável” não pode ser claramente identificado. Este ângulo de contato é considerado o ponto onde a interferência da energia cinética da gota não é significativa e a absorção, propriamente dita, inicia-se.

Para calcular o ângulo de contato e, conseqüentemente, a energia superficial das amostras, assumiu-se que o ângulo de contato a ser calculado era o mais estável

possível no início da observação ou, quando não era possível identificar um ponto estável, a média dos dois primeiros pontos foi considerada.

O cálculo do ângulo de contato em cada quadro foi estabelecido pela equação de Young-Laplace.

3.2.5.2 Ângulo de contato para tinta de impressão *inkjet*

As determinações dos ângulos de contatos com tinta de impressão *inkjet* foram feitas com o equipamento CAM 200, da KSV Instruments Ltd., nas facilidades do Laboratório de Filmes Finos do Instituto de Física da USP.

A tinta utilizada foi uma tinta comercial da HP voltada à impressão doméstica, de cor preta, modelo HP96. Segundo o site do fabricante, esta tinta é base água com pigmentos e a gota de tinta é de 15pl.

A gravação das imagens foi estabelecida em 80 mspf (ms por quadro) para os primeiros 40 quadros e depois para 1spf (segundo por quadro) para os últimos 20 quadros. O tempo total de gravação para cada determinação foi de, aproximadamente, 20 segundos.

O cálculo do ângulo de contato em cada quadro foi estabelecido pela equação de Young-Laplace.

A tensão superficial da tinta foi analisada com o auxílio do mesmo equipamento utilizado na determinação dos ângulos de contato, porém pelo método da gota pendente.

3.2.6 ANÁLISE QUÍMICA DA SUPERFÍCIE

3.2.6.1 Espectroscopia por energia dispersiva (EDS)

O equipamento utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo (MEV/FEG) marca FEI modelo QUANTA 400 com analisador de dispersão de

energia de raios X INCA Energy-350 Oxford, com detector INCA PentaFETx3 do Laboratório de Corrosão e Proteção do IPT.

Os espectros por EDS foram obtidos nos mesmos corpos de prova utilizados na tomada de imagens por MEV.

3.2.6.2 Espectroscopia Raman

As medidas de imagem Raman das amostras de papel “Digital” e “Reciclado” foram obtidas em um espectrômetro Raman Witec (Alpha 500), acoplado a um detector CCD Witec (modelo DV401A-BV-352) do Laboratório de Corrosão e Proteção do IPT.

A focalização do *laser* na amostra e a coleta da radiação espalhada foram feitas através de um microscópio metalúrgico Witec (Carl Zeiss, Serien-Nr 334000409). Foi utilizada linha de excitação na região do infravermelho próximo em 785,0 nm de um *laser* de diodo (XTRA 00222, Toptica). Os espectros foram obtidos utilizando-se uma rede de difração de 600 linhas/mm; lente de aumento de 50x (número de abertura 0,80, Nikon), para a amostra de papel “Digital” e de 20x (número de abertura 0,4, Zeiss) para a amostra “Reciclado”; modo de rede parada, centrada em 930 cm^{-1} ; tempo de acumulação de 0,2 s por ponto e passo de $1\text{ }\mu\text{ x }1\text{ }\mu$.

Para diminuir o fundo de fluorescência presente nos espectros da amostra de papel reciclado, a amostra foi molhada com água deionizada e colocada entre duas lâminas para microscópio.

As imagens Raman foram construídas a partir do somatório das intensidades de bandas Raman características dos compostos presentes em cada uma das amostras estudadas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ENSAIOS PRELIMINARES PARA ESCOLHA DAS AMOSTRAS

No capítulo 3 anterior, item 3.2 – Ensaio nas amostras escolhidas, indicam a seleção de papel glassine, papel revestido, papel não revestido para impressão digital, papel reciclado e papel jornal.

Entretanto, para entender um pouco o histórico dessa seleção, é necessário descrever e discutir ensaios preliminares realizados em outras amostras.

Em primeiro lugar, foram coletadas no mercado quatro amostras de papel não revestido para impressão digital, similares, que são comumente utilizadas para impressão *inkjet*, que foram avaliadas segundo os testes e análises mais comumente praticados nestes papéis.

Em segundo lugar, foram escolhidos quatro tipos de amostras de: papel reciclado, papel para impressão digital (*office*), papel *couché* e papel *glossy* para testes de aspereza (ou rugosidade) e de análise topográfica por AFM.

Após estas avaliações preliminares, foram definidas as amostras de papel glassine, papel revestido, papel não revestido para impressão digital, papel reciclado e papel jornal, para caracterização de propriedades relevantes para impressão.

4.1.1 ANÁLISE DOS PAPÉIS VOLTADOS PARA IMPRESSÃO DIGITAL DISPONÍVEIS NO MERCADO

A Tabela 4.1 sumariza os resultados encontrados para os papéis denominados A a D, provenientes de diferentes fabricantes.

Tabela 4.1 – Resultados obtidos na caracterização dos papéis por via clássica

Ensaio	Papel			
	A	B	C	D
Gramatura (g/m^2)	74,0	77,5	73,8	76,7
Espessura (μm)	97,0	100,5	97,5	99,3
Volume específico (cm^3/g)	0,76	0,77	0,76	0,77
Permeância ao ar, método Bendtsen ($\mu\text{m}/\text{Pa.s}$)	9,5	11,2	8,0	8,9
Aspereza, método Bendtsen (mL/min)	234	266	141	194
Capacidade de absorção de água - Cobb (g/m^2)	46,9	34,7	38,3	65,8

A importância destes ensaios tradicionais é na análise inicial sobre as relações entre essas características e a qualidade de impressão. Estes ensaios são rotineiramente realizados pelos laboratórios de “controle de qualidade” presentes na indústria de papel e são de fácil execução e de baixo custo.

Para analisar a qualidade de impressão obtida com os papéis em estudo, foram obtidas micrografias em microscópio óptico, sendo estas apresentadas na Figura 4.1.

Figura 4.1 – Exemplos das imagens obtidas com microscópio óptico das impressões realizadas nos papéis com aumento de 25x: (A) papel A; (B) papel B; (C) papel C; (D) papel D.

Para verificar quantitativamente as diferenças entre as impressões, foram obtidas as densidades ópticas. A Figura 4.2 apresenta, na forma de gráfico, as densidades ópticas obtidas.

Figura 4.2 – Densidades ópticas dos papéis analisados

As imagens e o gráfico mostram que os papéis com maiores densidades ópticas são o papel A e o B, nesta ordem. Analisando os resultados obtidos para os ensaios realizados, as diferenças observadas para o ensaio de capacidade de absorção de água pelo método Cobb não parecem refletir as diferenças encontradas em densidade óptica. Além disso, apesar da diferença encontrada para a capacidade de absorção, não se verifica uma diferença significativa entre o espalhamento da tinta no papel. Por outro lado, os dois papéis com maiores densidades ópticas (A e B) são os que apresentam maiores valores de permeância ao ar e aspereza, ou seja, são os que apresentam uma porosidade relativa maior e a maior rugosidade, indicando que a qualidade de impressão, resultante do nível de espalhamento e penetração de tinta, está ligada às características topográficas da superfície.

Portanto, os métodos tradicionais podem indicar diferenças nos papéis para impressão *inkjet* e podem ser facilmente utilizados na análise preliminar para escolha dos papéis a serem utilizados no estudo. Estes métodos também podem ser utilizados no controle de qualidade dos processos de produção. Porém, não

conseguem fornecer maiores detalhes sobre a estrutura da superfície, nem sobre a distribuição porosimétrica do papel, de maneira que possam ser utilizados para o esclarecimento do mecanismo de espalhamento e absorção de tinta nestes papéis.

A partir destes resultados, optou-se por utilizar papéis com acabamentos de superfície e porosidade significativamente distintas para a análise do espalhamento e absorção de tintas de impressão *inkjet*.

4.1.2 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE DA AFM

A seguir são mostrados as imagens e os dados de rugosidade obtidos por AFM.

a) Papel “Office”:

Figura 4.3 – Imagem obtida por AFM modo contato do papel “Office”

Figura 4.4 – Imagem obtida por AFM modo contato do papel “Office” em perspectiva 3D

Figura 4.5 – Análise de rugosidade do papel “Office”

Para o papel “Office”, não foi possível obter uma imagem com menor aumento devido à grande irregularidade da superfície do papel. Para poder obter a imagem, foi localizada uma fibra com o auxílio do microscópio óptico acoplado ao Nanoscope IIIa, e a varredura foi realizada sobre esta fibra.

É possível verificar nas imagens a presença de uma única fibra, na diagonal do quadro, e pode-se verificar até a presença das microfibrilações na superfície, caracterizadas pelas estruturas menores, mais altas, apresentando-se como pequenas “veias”.

As imagens apresentadas, portanto, não são significativas e não podem ser consideradas como representativas da superfície do papel “Office”.

Esta alta rugosidade deve-se ao fato do papel “Office” não possuir qualquer tipo de revestimento, apenas uma calandragem. Isto não significa que todo papel não revestido apresente superfície semelhante quanto à irregularidade. As características da superfície do papel podem mudar com o fabricante.

Para os demais papéis, devido à presença de revestimento, as variações na coordenada z foram menores e as imagens puderam ser obtidas com maior facilidade.

b) Papel “Couché”

Figura 4.6 – Imagem obtida por AFM modo contato do papel “Couché”

Figura 4.7 – Imagem obtida por AFM modo contato do papel “Couché” em perspectiva 3D

Figura 4.8 – Análise de rugosidade do papel “Couché”

O papel “Couché” apresenta uma superfície com menores ondulações e é possível, então, realizar as medições por AFM com maior facilidade. Neste caso, as imagens mostram claramente uma diferenciação da superfície em relação à amostra “Office”, apresentando estruturas de menor dimensão e distribuídas, relativamente, de maneira homogênea. A parte mais escura das imagens corresponde a um vale e, pela análise da diferença de cor entre as estruturas, é possível inferir que a

diferença de altura máxima encontrada na área analisada é menor que 5 μm . A análise de rugosidade mostra que esta diferença é de 3,809 μm .

c) Papel “Glossy”

Figura 4.9 – Imagem obtida por AFM modo contato do papel “Glossy”

Figura 4.10 – Imagem obtida por AFM modo contato do papel “Glossy” em perspectiva 3D

Figura 4.11 – Análise de rugosidade do papel “Glossy”

Figura 4.12 – Análise de seção da imagem obtida para o papel “Glossy”

O papel “Glossy” apresenta-se ainda mais uniforme e liso que as demais amostras, com apenas 1,718 μm de diferença de altura entre a estrutura mais baixa e a mais alta na superfície analisada. Ainda assim, é possível perceber pequenos poros na estrutura, que puderam ser avaliados pela análise da seção transversal (Figura 4.12).

Na imagem em perspectiva 3D, é possível visualizar até marcas, provavelmente deixadas pelo equipamento responsável pelo acabamento da superfície.

d) Papel “Reciclado”

Para o papel “Reciclado”, não foi possível obter uma imagem confiável da superfície devido à limitação do equipamento em detectar estruturas com grandes gradientes de altura e devido à natureza mais “rugosa” do papel “Reciclado”, observada pelo valor de Asperidade Bendtsen obtido.

As imagens mostram que o método AFM é capaz de fornecer informações sobre a topografia da superfície, porém o seu uso é limitado para papéis de baixa rugosidade. A área escaneada também apresenta limitações. No entanto, para amostras lisas, o método é capaz de descrever, em alta resolução, os poros presentes na superfície e até marcas provenientes do processo de revestimento. A Tabela 4.2 apresenta a rugosidade RMS obtida por AFM.

Amostra	Rugosidade RMS
“Office”	379,03 nm
“Couché”	667,78 nm
“Glossy”	104,70 nm

Os resultados mostram uma rugosidade do papel “Office” menor que o papel “Couché”, o que é visivelmente incoerente. Isto ocorreu pois, para que fosse possível obter uma imagem do papel “Office”, foi necessário obter uma imagem no local menos rugoso possível, no caso sobre uma fibra, devido à limitação do equipamento em observar estruturas com $\Delta z > 5 \mu\text{m}$.

Como o AFM não é capaz de representar a superfície de papéis não revestidos, procurou-se verificar a possibilidade do uso de técnicas tradicionais de ensaio para obtenção de informações quanto à rugosidade da superfície do papel. Para isso, foram realizados ensaios nas mesmas amostras utilizando os métodos de Bendtsen e PPS, por vazão de ar.

Tabela 4.3 – Resultados do ensaio físico de Aspereza Bendtsen (mL/min)

Determinação	Amostras			
	Reciclado	Office	Couché	Glossy
1	243	180	23	7,7
2	247	200	15	7,5
3	257	147	13	6,8
4	257	143	17	6,3
5	190	133	20	6,2
Média	239	161	17	6,9
Desvio Padrão	28	27	7	0,9

Tabela 4.4 – Resultados do ensaio físico de PPS (μm)

Folha	Amostras					
	Reciclado		Office		Couché	
Pressão*	10	20	10	20	10	20
1	6,9	6,1	6,3	5,5	2,3	1,9
2	6,8	5,9	6,3	5,5	2,5	2,0
3	6,9	6,1	5,4	4,8	2,3	1,9
4	6,6	5,8	5,5	4,8	2,4	1,9
5	6,2	5,5	5,5	4,9	2,4	1,9
Média	6,7	5,9	5,8	5,1	2,4	1,9
Des. Padrão	0,3	0,3	0,4	0,3	0,1	0,1

Notas:

- 1) * Os valores 10 e 20 para pressão correspondem à posição da chave seletora.
Posição 10 = 10 kgf/cm² e Posição 20 = 20 kgf/cm².
- 2) O papel tipo glossy não apresenta leitura no PPS.

Os resultados apresentados nas Tabelas 4.3 e 4.4 mostram uma diferença significativa entre os papéis analisados. No entanto, verificou-se que com o método PPS não foi possível obter uma leitura no papel “Glossy”.

Este ensaio preliminar mostrou que os métodos de grande resolução não são eficientes na análise dos papéis mais utilizados em impressões *inkjet*, com exceção dos papéis com recobrimentos e acabamentos de alto desempenho.

4.2 ENSAIOS NAS AMOSTRAS ESCOLHIDAS

A partir dos resultados obtidos nos ensaios preliminares, foram escolhidas as amostras definidas no item 3.2.1 e os ensaios definidos nos itens 3.2.2 a 3.2.6. As amostras escolhidas possuem características de superfície distintas para que os limites de diferenciação dos métodos sejam analisados e qualificados. A caracterização das amostras inicia-se na análise das fibras que as compõe.

4.2.1 ANÁLISE DAS FIBRAS

Nas Figuras 4.13 a 4.17, as imagens obtidas são mostradas e no Quadro 4.1 é apresentado um sumário da identificação das fibras de cada amostra escolhida.

Amostra	Tipo de fibra presente	Tipo de processo de obtenção
“Glassine”	Folhosas (maioria)	Química (Kraft)
	Coníferas	Química (Kraft)
“Revestido”	Folhosas	Química (Kraft)
“Digital”	Folhosas	Química (Kraft)
“Reciclado”	Folhosas (maioria)	Química (Kraft)
	Coníferas	Química (Kraft)
	Coníferas	Mecânica (alto rendimento)
“Jornal”	Coníferas	Química (Kraft)
	Coníferas (maioria)	Mecânica (alto rendimento)

Quadro 4.1 – Identificação das fibras presentes em cada amostra analisada

As micrografias e as identificações das fibras estão de acordo com as definições de cada tipo de papel descritas no item 3.2.1. As Figuras 4.13 a 4.17 mostram, com maiores detalhes, as estruturas observadas nas fibras presentes em cada amostra.

Figura 4.13 – Micrografia das fibras presentes na amostra “Glassine”

Assim, como esperado, na amostra “Glassine”, é possível visualizar uma grande quantidade de microfibrilas, provenientes do intenso refino ao qual as fibras são submetidas, o que deve gerar um papel de baixa porosidade e baixa permeância ao ar e à água.

A presença das fibrilas aumenta a área superficial total, aumentando as ocorrências das pontes de hidrogênio e a força de ligação entre as fibras. Além disso, o intenso refino ao qual são submetidas estas fibras aumenta a sua fibrilação interna, ou seja, aumentam o colapso das fibras pelo esmagamento do lume e a sua fibrilação externa, pela geração de microfibrilas pela descamação das camadas superficiais da parede celular. Portanto, o refino causa diminuição do volume específico e da porosidade interna do papel.

Além do alto refino, o papel glassine ainda é submetido à supercalandragem que ajuda a fechar os poros na superfície do papel, tornando-o mais impermeável.

Figura 4.14 – Micrografias das fibras (A) e cargas (B) presentes na amostra “Revestido”

A amostra “Revestido” apresenta uma grande quantidade de cargas minerais presas às paredes das fibras, apesar da desagregação sofrida pela amostra, demonstrando a alta adesão da camada de revestimento, indicando a presença de adesivo entre esta camada e as fibras do papel base.

Se por um lado o papel “Glassine” parece apresentar, a olho nu, uma superfície com poucos poros devido à supercalandragem, o papel “Revestido” parece apresentar uma superfície similarmente fechada pela presença das cargas minerais que estão fortemente ligadas às fibras do papel base.

As fibras presentes no papel base apresentam fibrilação externa e interna, mas não no mesmo nível que a amostra de papel “Glassine”, sugerindo que, abaixo da camada de revestimento, o papel base deve apresentar uma porosidade maior.

Figura 4.15 – Micrografias das fibras (A) e de um elemento de vaso (B) presentes na amostra “Digital”

Na amostra “Digital”, não se percebe a presença de cargas presas às fibras e a amostra analisada é proveniente somente de fibras curtas branqueadas de eucalipto de relativa uniformidade. A presença de um elemento de vaso é outro indicativo da presença de fibras de eucalipto.

Não são observadas fibrilações externas significativas, somente fibrilações internas e as fibras são de menor tamanho, coerentes com fibras curtas. Se forem consideradas apenas as fibras neste tipo de papel, este deve apresentar uma porosidade relativamente baixa, quando comparado com papéis de fibra longa.

Figura 4.16 – Micrografia das fibras presentes na amostra “Reciclado”

Como esperado, a amostra “Reciclado” apresenta uma grande mistura de fibras, sendo identificadas fibras longas (de coníferas) e fibras curtas (de eucalipto) obtidas por processos químicos e mecânicos. Em geral, em papéis reciclados, as fibras longas provêm de embalagens recicladas e as fibras curtas provêm de papéis para imprimir e escrever recicladas ou de fibras curtas nunca utilizadas (virgens).

A presença de fibras de diferentes origens pode ser uma das explicações da maior rugosidade apresentada por estes tipos de papéis. Esta mistura pode gerar também papéis de maior porosidade e com absorção de tinta irregular.

Figura 4.17 – Micrografias das fibras (A) e (B) presentes na amostra “Jornal”

A maioria das fibras de papel jornal apresenta coloração marrom, indicando que estas fibras provêm de processos mecânicos, onde há a maior presença de lignina na pasta celulósica. Porém, é possível observar uma minoria de fibras de coloração azul, após reação com os colorantes, indicando a existência de fibras provenientes de pasta celulósica obtida por processo químico e, portanto, nesta amostra, há a mistura de pastas celulósicas obtidas por diferentes processos.

As fibras são as que apresentam menor fibrilação interna, ou seja, com o lume preservado, indicando que este tipo de papel, sem tratamento da superfície como colagem ou revestimentos, possui uma alta capacidade de absorção (em massa), devido à grande porosidade interna.

A análise das fibras presentes em cada tipo de papel permite criar algumas suposições sobre a possível estrutura física do papel, como porosidade e ligação entre as fibras que poderão explicar, fisicamente, o espalhamento e a absorção de líquidos.

4.2.2 RUGOSIDADE

4.2.2.1 Métodos tradicionais de análise de rugosidade de papéis

Na Tabela 4.5, são apresentados a média e o desvio padrão de dez determinações para os ensaios de rugosidade Bendtsen e lisura Bekk, exceto para a amostra “Glassine”, com sete determinações.

Tabela 4.5 – Resultados para rugosidade Bendtsen (mL/min) e lisura Bekk (s)

<i>Amostra</i>	<i>Rugosidade Bendtsen (mL/min)</i>	<i>Lisura Bekk (s)</i>
“Glassine”	21,1 (5,0)	3389,9 (181,8)
“Revestido”	21,7 (5,7)	332,7 (59,0)
“Jornal”	126,5 (14,1)	62,9 (2,8)
“Digital”	189,3 (27,0)	37,2 (4,7)
“Reciclado”	346,1 (45,2)	24,8 (2,9)

Nota: Os números entre parênteses correspondem ao desvio padrão.

Os resultados que as amostras “Glassine” e “Revestido” são as que apresentam menor rugosidade e as amostras “Digital” e “Reciclado” apresentam maior rugosidade.

Os resultados da rugosidade Bendtsen e lisura Bekk possuem uma relação logarítmica, como constatado na Figura 4.18 e observado por Lashof e Mandel (1960) e Bichard (1992). Esta relação é mais fraca para superfícies mais lisas. Neste caso, o ensaio de rugosidade Bendtsen é menos sensível, com uma diferença de apenas 0,6 mL/min entre as amostras “Glassine” e “Revestido”, enquanto que o ensaio de lisura Bekk aponta uma diferença de 3 057,2 s para as mesmas amostras. Portanto, o ensaio de lisura Bekk é recomendado para a análise de superfícies mais lisas. No entanto, quanto mais lisa a superfície, maior o tempo de análise.

Figura 4.18 – Relação entre os métodos de rugosidade Bendtsen e lisura Bekk

Ao se comparar duas amostras de rugosidade similares, deve-se tomar alguns cuidados devido a erros devido à permeabilidade do ar em medições de rugosidade realizadas com o aparelho Bendtsen (Lashof e Mandel, 1960).

Apesar de possibilitar a classificação das amostras analisadas de acordo com a sua rugosidade geral, os métodos por vazão de ar não fornecem nenhuma outra informação sobre as características topográficas da superfície. Além disso, a análise da superfície somente pelo valor da rugosidade obtido por método de vazão de ar pode levar a conclusões errôneas sobre a real característica topográfica da superfície. Por exemplo, Gratton e Crotofino (1988) apresentam fotomicrografias obtidas por MEV de duas amostras com diferentes estruturas de superfície, porém com valores similares de rugosidade obtidas por PPS. O método PPS não foi capaz de distinguir as estruturas da superfície e, aparentemente, o método é mais sensível à porosidade da estrutura do papel inferior à superfície.

Desta maneira, verificou-se que os métodos tradicionais de análise indireta de rugosidade por vazão de ar podem levar a conclusões dúbias sobre o nível de rugosidade da superfície e, portanto, faz-se necessário o uso de um método de maior resolução e que permita a análise, de preferência quantitativa, da rugosidade das amostras. O objetivo é poder relacionar o nível de rugosidade com a interação

entre os líquidos e a superfície dos papéis e a sua influência no espalhamento dos líquidos observados nos ensaios de ângulo de contato.

4.2.2.2 Perfilômetro óptico por interferometria

Exemplos de imagens obtidas com o perfilômetro Wyko 9000 da Veeco (Veeco, 1999) são apresentados nas Figuras 4.19 a 4.21.

A coluna da direita nas imagens mostra a legenda de cores para a altura correspondente na direção z, com base na superfície média. Pontos da superfície mais altos do que a superfície média são representados em vermelho e pontos mais baixos, em azul.

De uma maneira geral, superfícies mais lisas e homogêneas irão apresentar imagens de uma única cor, enquanto superfícies irregulares apresentam uma maior coloração. Pontos pretos correspondem a diferenças de alturas mais acentuadas e abruptas.

Figura 4.19 – Exemplos de perfis de rugosidade das amostras “Glassine” e “Revestido”

Figura 4.20 – Exemplos de perfis de rugosidade das amostras “Digital” e “Reciclado”

Figura 4.21 – Exemplos de perfis de rugosidade da amostra “Jornal”

Com as imagens obtidas, é possível, visualmente, observar as diferenças significativas entre as superfícies dos papéis analisados. Apesar de apresentarem escalas diferentes na direção z, de um modo geral, imagens com cores uniformes representam superfícies menos rugosas. Não se pode, no entanto, comparar

diretamente as amostras, baseando-se somente nas cores, principalmente aquelas de rugosidades similares, devido a esta diferença de escala.

Somente pelas imagens, é possível perceber a diferença entre a superfície das amostras “Glassine” e “Revestido”, pela presença de áreas escuras, na área entre duas fibras na amostra “Glassine”, indicando que esta amostra apresenta fibras expostas na superfície. A amostra “Reciclado” apresenta maior distribuição de alturas que a amostra “Digital”, verificada pela maior distribuição de cores, indicando uma maior rugosidade na superfície desta amostra. Já o papel “Jornal” apresenta uma superfície mais uniforme, mas com a presença de vales isolados.

Somente a análise por perfilometria, que é uma técnica rápida e de baixa manutenção, já fornece diversas informações sobre a diferença entre as estruturas da superfície, mas a perfilometria é capaz também de fornecer dados numéricos da rugosidade.

A Tabela 4.6 mostra as médias dos parâmetros de rugosidade dos cinco pontos analisados.

Tabela 4.6 – Média dos resultados da rugosidade

Amostra	Aum.	Parâmetros 2D				Parâmetros 3D				
		R _a (μm)	R _q (μm)	R _z (μm)	R _t (μm)	S _a (μm)	S _q (μm)	S _z (μm)	Ssk	Sku
“Glassine”	5x	1,53	2,25	31,05	34,57	1,52	2,25	26,61	-2,35	14,11
	20x	0,89	1,30	16,98	20,90	0,89	1,30	13,60	-2,46	14,14
	50x	0,65	0,98	12,35	16,81	0,65	0,98	10,06	-2,68	14,96
“Revestido”	5x	1,98	2,56	29,26	34,28	1,98	2,56	23,83	-0,92	5,21
	20x	1,61	2,08	18,72	23,33	1,61	2,08	15,42	-1,08	5,85
	50x	1,18	1,54	11,94	14,19	1,18	1,54	10,63	-0,84	4,95
“Jornal”	5x	3,56	4,66	48,67	56,43	3,56	4,66	41,06	-0,79	5,62
	20x	2,55	3,33	30,07	33,86	2,54	3,33	26,96	-0,72	4,90
	50x	1,95	2,52	19,93	21,77	1,94	2,52	17,35	-0,76	4,45
“Digital”	5x	4,07	5,12	43,03	47,45	4,07	5,12	38,20	-0,49	3,53
	20x	2,83	3,55	26,54	29,78	2,83	3,55	22,78	-0,58	3,67
	50x	2,03	2,57	20,64	25,78	2,03	2,57	17,03	-0,58	4,06
“Reciclado”	5x	5,54	6,90	49,45	54,71	5,55	6,90	45,93	-0,19	3,02
	20x	3,56	4,46	31,13	34,48	3,55	4,46	28,22	-0,03	2,98
	50x	2,79	3,44	22,78	28,16	2,79	3,44	19,99	-0,06	2,80

Os valores obtidos para as rugosidades médias (R_a) classificam e distribuem as amostras em termos de rugosidade da superfície da mesma maneira que os métodos tradicionais por vazão de ar, principalmente para o ensaio de aspereza Bendtsen, que aponta uma menor diferença entre as amostras “Glassine” e “Revestido”.

A técnica, além de fornecer informações sobre a rugosidade média, fornece os parâmetros 2D e 3D para características topográficas da superfície. Por exemplo, o valor de R_t fornece a distância máxima vertical entre os pontos mais alto e mais baixo da superfície analisada, sendo o papel “Jornal” o que apresenta maior valor de R_t . Este valor, juntamente com o valor de R_z (perfil médio máximo das dez maiores separações pico-vale) mostram que o papel “Jornal” é o que apresenta as maiores irregularidades, com picos e vales profundos.

O valor de S_{sk} ou *assimetria* indica a predominância de vales (valores negativos) ou picos (valores positivos). Todas as amostras apresentam valores negativos, porém, a amostra “Glassine” é a que apresenta o menor valor, indicando que, na superfície desta amostra há uma maior predominância de vales.

O parâmetro *kurtosis* (S_{ku}) fornece informações sobre a distribuição de picos e vales na superfície. Segundo Wu et al. (2006), uma superfície gaussiana possui uma *kurtosis* de 3. Se $S_{ku} > 3$, a superfície possui uma quantidade relativamente menor de altos picos e vales profundos, enquanto que superfícies com $S_{ku} < 3$ possuem uma quantidade relativamente maior de altos picos e vales profundos na superfície.

Desta maneira, as amostras “Digital” e “Reciclado” possuem as superfícies com maior aleatoriedade na distribuição das alturas e, portanto, apesar da sua rugosidade média ser mais alta, não apresenta picos altos ou vales profundos, em relação à linha média.

Já a amostra “Glassine” apresenta o maior valor de S_{ku} (14,11) para um aumento de 5x), o que significa uma menor quantidade de vales profundos (S_{sk} negativo). A superfície, portanto, é lisa (R_a baixo), mas com pontos de vales profundos.

Os resultados obtidos com o perfilômetro mostram que o valor de rugosidade é influenciado pelo tamanho da área analisada, tendendo a crescer com o aumento da área analisada. Este fato foi observado por Koyuncu et al. (2006) e Vernhes et al. (2008a), para medições interferométricas e Boussu et al. 2005 para AFM. Além disso, devido à heterogeneidade da superfície dos papéis, o coeficiente de variação das determinações paralelas aumentou, indicando que, para que o resultado seja significativo, deve-se analisar uma área maior, ou realizar um número maior de determinações.

Para Koyuncu et al. (2006), a rugosidade cresceu linearmente com o tamanho da área analisada até que esta atingiu um ponto onde o ângulo da curva ficou menor. Este ponto foi alcançado com $250.000 \mu\text{m}^2$ para superfícies de membranas de nanofiltração e membranas de osmose reversa. Para substrato de cerâmica, Poon e Bhushan (1995), estudando o efeito do tamanho da área de análise, chegaram a um valor de $16 \mu\text{m}$ para o comprimento de varredura.

Para analisar a influência do aumento no coeficiente de variação das determinações paralelas, este foi calculado para R_a , R_q , R_z , S_a , S_q e S_z (Tabela 4.7). O coeficiente de variação é calculado por:

$$CV(\%) = \frac{\sigma}{\bar{x}} \times 100 \quad (4.1)$$

Onde:

σ é o desvio padrão das cinco determinações

$\bar{x}$ é a média das cinco determinações

Tabela 4.7 – Coeficiente de variação (%) para R_a , R_q , R_z e S_a , S_q , S_z

Amostra	Aumen- to	R_a (μm)	R_q (μm)	R_z (μm)	S_a (μm)	S_q (μm)	S_z (μm)
“Glassine”	5x	13,09	7,05	2,20	13,10	7,17	9,69
	20x	17,11	14,91	8,37	17,07	14,91	12,85
	50x	36,00	35,64	15,11	36,05	35,61	23,43
“Revestido”	5x	7,70	7,29	7,57	7,74	7,29	12,01
	20x	20,87	19,48	3,43	20,87	19,48	8,47
	50x	18,36	16,23	13,48	18,41	16,23	12,45
“Digital”	5x	9,42	8,08	2,03	9,42	8,08	2,50
	20x	15,98	15,87	7,15	15,98	15,87	8,59
	50x	7,70	7,40	12,61	7,70	7,40	12,24
“Reciclado”	5x	10,40	10,03	6,88	10,46	10,17	9,93
	20x	10,94	11,13	10,03	10,84	11,13	8,98
	50x	19,63	18,24	7,92	19,59	18,28	8,31
“Jornal”	5x	5,04	4,42	9,53	5,04	4,42	13,27
	20x	7,52	8,93	8,93	7,58	8,93	7,14
	50x	34,15	35,95	29,99	34,33	36,00	35,67

Exceto para as amostras “Revestido” e “Digital”, o CV aumenta com o aumento cada vez maior. Isto indica que as características de superfície dessas amostras estão em um nível de tamanho que, para uma medição de rugosidade significativa da superfície do papel, um maior número de medições deve ser realizado ou um tamanho maior de varredura deve ser utilizado. Este fato também foi observado por Vernhes et al. (2008a) para papéis semelhantes. Eles obtiveram valores mais baixos para CV, uma vez que foram realizadas 20 medições para cada aumento. Em seu estudo, apenas os valores de CV para os aumentos de 5x, 10x e 20x foram apresentados.

Para as amostras “Revestido” e “Digital”, o CV com ampliação de 20x é maior do que o CV em 50x, e o CV dos valores R_z e S_z , ou seja, o perfil médio máximo das dez maiores separações pico a vale na área avaliada destas amostras, aumentou com o aumento cada vez maior. Isso pode indicar que a ondulação da superfície possui um comprimento de onda comparável ao comprimento de varredura com ampliação de 20x. Por exemplo, a primeira área analisada poderia ter um planalto na superfície em maior proporção que um vale em comparação com uma segunda área analisada. Assim, a média de rugosidade (R_a) dessas áreas seria diferente, mas as distâncias

pico-vale seriam mantidas. Aumentando-se o aumento, o CV para a R_a das amostras diminui, mas R_z é afetado pelas distâncias de pico a vale.

Em relação à resolução, Poon e Bhushan (1995) compararam as medições de rugosidade de um substrato cerâmico por perfilômetro mecânico, AFM e óptico e encontraram que a variação entre os valores de rugosidade era devido à resolução. Como a ponta do AFM é menor, é esperado que o equipamento apresente os resultados mais acurados. A escolha do tamanho da área a ser analisada depende da largura do contato nominal do problema físico envolvido e o limite da maior estrutura em comprimento de onda que pode ser mensurado pelo equipamento escolhido.

A comparação dos valores dos parâmetros estatísticos alcançados pelos diferentes instrumentos é uma tarefa difícil, já que na análise podem ser utilizados diferentes filtros, que podem levar a diferentes valores.

Os resultados mostram que, para se obter um perfil topográfico completo da superfície do papel, as técnicas perfilométricas e de microscopia são complementares e ambas fornecem informações relevantes. A técnica de AFM fornece as informações em escala nanométrica, porém, devido à limitação do AFM em analisar superfície com altos picos ou vales muito profundos, torna-se difícil, se não impossível, a tarefa de se medir amostras sem recobrimento.

A perfilometria, por sua vez, é capaz de obter informações quantitativas diretas sobre a superfície dos papéis, inclusive com maior nível de rugosidade, sem a necessidade de preparação de amostras e com resolução relativamente alta, o que torna o método bastante interessante no uso, tanto na caracterização da rugosidade da superfície para a verificação de aplicabilidade de modelos, quanto para o controle de qualidade produtivo. A ressalva é, devido à relativa heterogeneidade dos papéis, um maior número de determinações deve ser realizado para que o parâmetro de rugosidade tenha significância estatística e possa ser utilizado como um parâmetro de controle.

Apesar destas vantagens, as imagens obtidas da topografia da superfície não foram capazes de demonstrar a existência de detalhes da superfície como a estrutura do revestimento na amostra “Revestido”, cujos aglomerados foram vistos, com o auxílio do microscópio óptico, aderidos à parede da fibra; ou as fibrilações externas e internas vistas nos papéis “Glassine” (Samyn, 2011). Portanto, para a complementação da caracterização da superfície dos papéis analisados, foi utilizada a microscopia eletrônica de varredura.

4.2.2.3 Microscopia eletrônica de varredura

Nas Figuras 4.22 a 4.26, são apresentadas as imagens obtidas por MEV/FEG das amostras analisadas, no modo de detecção de elétrons secundários (SE).

A utilização de uma fonte de emissão de elétrons FEG (emissão por campo eletrostático) permite a obtenção de imagens com maior aumento e maior resolução. Este tipo de fonte permite obter imagens com até 1 a 2 nm de resolução. Porém, este tipo de fonte também exige um maior vácuo da câmara, o que pode acarretar a quebra da superfície da amostra de papel recoberta, pela evaporação de água das fibras.

a) Amostra “Glassine”

Figura 4.22 – Fotomicrografias da amostra “Glassine” por microscopia eletrônica de varredura, nos aumentos: 500x (A), 2 000x (B) e 5 000x (C)

As imagens mostram as estruturas na superfície da amostra “Glassine”, como esperado, pela definição do tipo de papel glassine e pelo seu processo produtivo de obtenção. Portanto, é visível o efeito da supercalandragem no colapso das fibras e a fibrilação interna e externa obtida, quando observadas em maior aumento. É possível visualizar também a ausência geral de poros, e os que podem ser visualizados não possuem mais de 20 μm .

b) Amostra “Revestido”

Figura 4.23 – Fotomicrografias da amostra “Revestido” por microscopia eletrônica de varredura, nos aumentos: 500x (A), 2 000x (B), 5 000x (C) e 40 000x (D)

Nas imagens da amostra “Revestido” pode-se visualizar uma estrutura mais irregular na primeira imagem (A), podendo-se identificar o formato das fibras mais salientes na superfície da amostra. Ao se passar para imagens com maior aumento (D), a superfície, considerada lisa na primeira imagem (A) é, na verdade, composta de pigmentos minerais no formato de placas (caulim) com dimensões variadas, que criam uma microrrugosidade e microporosidade na superfície, mostrando que as características topográficas desta amostra são multiescalares.

c) Amostra “Digital”

Figura 4.24 – Fotomicrografias da amostra “Digital” por microscopia eletrônica de varredura, nos aumentos: 500x (A), 2 000x (B), 5 000x (C) e 40 000x (D)

Na amostra “Digital”, vê-se as fibras, que já podiam ser identificadas pela perfilometria. Porém, pelas imagens em MEV, é possível visualizar e identificar a carga presente (carbonato de cálcio precipitado) na superfície e a sua distribuição. As cargas encontram-se nos espaços formados no cruzamento de fibras do mesmo plano e as fibras do plano inferior, fechando os poros. As fibras apresentam-se menos colapsadas, com menor fibrilação e podem ser visualizados poros de maior dimensão.

d) Amostra “Reciclado”

Figura 4.25 – Fotomicrografias da amostra “Reciclado” por microscopia eletrônica de varredura, nos aumentos: 500x (A), 2 000x (B), 5 000x (C) e 40 000x (D)

As fibras na amostra “Reciclado” parecem mais “torcidas” e mais colapsadas que as fibras na amostra “Digital”. Não se verifica a presença de cargas bem distribuídas, mas apresentam uma grande quantidade de pequenas estruturas de dimensões e formatos irregulares, provavelmente provenientes de pigmentos utilizados em tintas e cargas de papéis reutilizados. São visíveis os poros de maior dimensão, que são menores que os poros do papel “Digital”.

e) Amostra “Jornal”

Figura 4.26 – Fotomicrografias da amostra “Jornal” por microscopia eletrônica de varredura, nos aumentos: 500x (A), 2 000x (B), 5 000x (C) e 40 000x (D)

Na amostra “Jornal”, a superfície do papel apresenta uma estrutura bem diferente dos demais papéis. Não é possível visualizar fibras inteiras. Como verificada pela análise de fibras, este papel é composto de fibras de coníferas, com dimensões maiores que as fibras de folhosas, presentes nos demais papéis, que são, na sua maioria, provenientes de processo mecânico. O processo mecânico é mais agressivo à parede da fibra, causando a sua descamação, que expõe as camadas

interiores da fibra, criando a superfície visualizada. Os poros são relativamente grandes e distribuídos.

4.2.3 POROSIDADE

4.2.3.1 Métodos tradicionais de análise de porosidade e permeância ao ar em papéis

As Figuras 4.27 e 4.28 apresentam os resultados para volume específico e permeância ao ar, método Gurley, respectivamente.

Figura 4.27 – Volume específico das amostras analisadas (cm³/g)

Figura 4.28 – Permeância ao ar, método Gurley, das amostras analisadas (μm/Pa.s)

O volume específico, calculado diretamente como o quociente entre a espessura e a gramatura das amostras, apresenta uma tendência de classificação das amostras que não se correlaciona com a permeância ao ar.

Estes resultados são apresentados para realização de uma comparação posterior com os resultados obtidos para a distribuição de poros pelo método de intrusão de mercúrio e pela microtomografia.

4.2.3.2 Intrusão de mercúrio

A Tabela 4.8 sumariza os resultados encontrados para o volume total de intrusão e a porosidade. Os dados brutos são apresentados no Apêndice A.

Tabela 4.8 – Resultados da intrusão de mercúrio

<i>Amostra</i>	<i>Volume total de intrusão (mL/g)</i>	<i>Porosidade (%)</i>	<i>Tortuosidade</i>
“Glassine”	0,0795	20,03	18,3872
“Revestido”	0,2955	22,34	3,3722
“Jornal”	0,6165	37,79	382,6815
“Digital”	0,4822	37,21	2,1023
“Reciclado”	0,4574	37,79	2,8310

Comparando os resultados de porosidade por intrusão de mercúrio e de volume específico, este último consegue classificar os papéis, sendo os papéis com maior volume específico aqueles com maior porosidade. Porém, somente a análise do volume específico não foi capaz de prever a similaridade da porosidade dos papéis “Jornal” e “Reciclado”.

Já a permeância ao ar não apresenta similaridade com a classificação por porosidade pela intrusão de mercúrio. A permeância ao ar, obtida pelo tempo necessário para a passagem de 100 mL através do papel, parece sofrer maior influência da porosidade superficial do papel que da porosidade interna.

As Figuras 4.29 e 4.30 apresentam, de forma gráfica, a relação entre a intrusão de mercúrio incremental e a intrusão acumulada, respectivamente, com o diâmetro dos poros.

Figura 4.29 – Intrusão de mercúrio incremental em função do diâmetro dos poros

No trabalho de Velho (2009), são identificados os domínios porosimétricos. O primeiro domínio corresponde à porosidade externa, com poros característicos entre 8 μm e 100 μm . O segundo domínio corresponde aos poros entre 8 μm e 0,1 μm e é designado por porosidade interna. Os poros com diâmetro entre 8 μm e 15 μm correspondem a um domínio intermediário e, segundo o autor, traduz a rugosidade do papel.

A análise por intrusão de mercúrio das amostras analisadas não foi capaz de detectar os diâmetros de poros correspondentes à porosidade externa. No entanto, as curvas obtidas são similares às obtidas por Resch, Bauer e Hirn (2008).

Para os diâmetros de poros abaixo do valor de 10 μm as curvas de intrusão de mercúrio das amostras analisadas e as curvas apresentadas por Velho (2009) são equivalentes.

A amostra “Glassine” é a que apresenta os menores poros, com pico na região com poros próximos a $0,4\ \mu\text{m}$. Já a amostra “Revestido” tem um pico na região de $2\ \mu\text{m}$ e outro pico menor na região de $0,3\ \mu\text{m}$. As demais amostras apresentam poros de maior dimensão, acima de $1\ \mu\text{m}$.

Figura 4.30 – Intrusão de mercúrio acumulada em função do diâmetro dos poros

O gráfico de intrusão acumulada mostra que o papel “Jornal” é o que apresenta os maiores poros e as amostras “Digital” e “Reciclado” possuem distribuições de poros muito similares. A amostra “Revestido” apresenta duas inflexões, uma próxima de $5\ \mu\text{m}$ onde se inicia a intrusão de mercúrio e próximo a $1\ \mu\text{m}$, onde a taxa de intrusão é constante. A amostra “Glassine” só apresenta poros abaixo de $1\ \mu\text{m}$.

4.2.3.3 Microtomografia

Nas Figuras 4.31 a 4.35 são apresentadas as imagens obtidas por microtomografia do interior das amostras analisadas.

Para cada amostra, uma série de imagens tomográficas foi obtida, permitindo a construção de uma sequência de imagens, como um filme, permitindo a visualização da distribuição de poros ao longo da espessura do papel. A sequência de imagens

mostra que a distribuição é bastante regular, com exceção das camadas exteriores de todos os papéis. Portanto, neste trabalho, para fins de análise, serão apresentadas imagens isoladas do interior das amostras.

a) Amostra “Glassine”

Figura 4.31 – Imagem do interior da amostra “Glassine” por microtomografia

As imagens por microtomografia permitem a visualização dos poros internos do papel de uma maneira não destrutiva, que não seria possível com outra técnica (Vernhes et al., 2008b).

Pela imagem do interior da amostra “Glassine”, pode-se visualizar a existência de poros maiores do que aqueles visualizados pelas imagens de superfície por MEV, indicando que, apesar de ter uma superfície bastante fechada, o interior possui poros grandes, sendo que alguns poros visíveis possuem dimensões maiores que 100 μm. Porém, estes poros são isolados e não possuem conexão com outros poros, o que pode explicar a diferença encontrada na porosidade obtida por intrusão de mercúrio.

Segundo Vernhes et al. (2008b), a inspeção visual da estrutura por microtomografia permite a identificação de dois tipos de porosidade: a porosidade efetiva, que se refere à fração do volume total efetivo, no qual o líquido pode fluir, e as cavidades não conectadas (ou porosidade fechada).

b) Amostra “Revestido”

Figura 4.32 – Imagem do interior da amostra “Revestido” por microtomografia

Na amostra “Revestido”, pode ser visualizado o interior da amostra, formado pelo papel base. A porosidade abaixo da camada superficial é bem mais alta, e a estrutura é similar a visualizada na amostra “Digital”, com a detecção de pontos brancos, correspondentes à carga presente, distribuída entre as fibras. A microtomografia permite também a visualização do interior da fibra e a presença de lumes intactos.

Novamente, os valores de porosidade obtidos por intrusão de mercúrio são menores do que seria de se esperar para a porosidade interna, pela visualização das imagens por microtomografia, o que leva a crer que o revestimento observado pelas imagens

em MEV impede a penetração do mercúrio, ou fecham poros mais abertos na superfície do papel base.

c) Amostra “Digital”

Figura 4.33 – Imagem do interior da amostra “Digital” por microtomografia

A amostra “Digital” se assemelha ao interior da amostra “Revestido”, com a presença de cargas e fibras não colapsadas e é similar também às imagens obtidas da superfície, por MEV, a não ser por um certo “achatamento” das fibras da superfície, devido ao processo de calandragem que este tipo de papel sofre.

d) Amostra “Reciclado”

Figura 4.34 – Imagem do interior da amostra “Reciclado” por microtomografia

Na amostra “Reciclado”, a microtomografia revela a existência de contaminantes de maior dimensão e fibras de tamanhos distintos, identificadas na análise de fibras como fibras de coníferas e folhosas.

A amostra apresenta-se ainda mais heterogênea que as imagens por MEV indicam, mas com uma distribuição de poros qualitativamente similar à amostra “Digital”, como indica a porosimetria por intrusão de mercúrio.

e) Amostra “Jornal”

Figura 4.35 – Imagem do interior da amostra “Jornal” por microtomografia

A microtomografia é capaz de mostrar como os lumes na amostra “Jornal” não estão colapsados, e que a quantidade de fibras com suas paredes preservadas é maior que a indicada pela imagem da superfície por MEV. Assim, a porosidade é maior que as das demais amostras, como confirma a porosimetria.

A microtomografia foi capaz de visualizar a estrutura interna dos papéis sem a necessidade de corte da amostra, o que poderia acarretar em perda de detalhes da estrutura. Além disso, o corte transversal da amostra é capaz de verificar o estado da parede da fibra, mas não é capaz de fornecer informações sobre a distribuição das características da fibra ou dos aditivos presentes no papel.

Assim, é nítida a diferença entre as amostras pelas imagens por microtomografia, principalmente em relação à estrutura do lume e a presença de cargas no interior dos papéis.

Em relação aos lumes das fibras, a amostra “Glassine” não apresenta nenhum lume intacto, sendo que todas as amostras estão colapsadas. As amostras “Digital” e “Revestido” apresentam estruturas internas equivalentes. A amostra “Reciclado” já

apresenta lumes ainda não colapsados, talvez pela presença de fibras longas e fibras provenientes de processo mecânico. A imagem da amostra “Jornal” mostra como os lumes das fibras desta amostra estão intactas, sendo comparáveis a tubos inteiros presentes no interior do papel. Além disso, é visível a diferença no tamanho das fibras desta amostra para as demais.

As amostras “Glassine” e “Jornal” não apresentam qualquer tipo de carga no seu interior. Já as amostras “Digital”, “Revestido” e “Reciclado” apresentam cargas e esta última amostra apresenta ainda contaminações provavelmente oriundas de tintas de impressão, com tamanho e de distribuição irregulares.

4.2.4 ÂNGULO DE CONTATO

4.2.4.1 Tensão superficial da tinta de impressão

A tensão superficial da tinta foi calculada, sendo obtido o valor de 46,1 mN/m. Este valor pode ser comparado com os demais líquidos utilizados na determinação do ângulo de contato (Tabela 4.9).

Tabela 4.9 – Tensão superficial dos líquidos de teste (mN/m)

Líquido	γ(mN/m)
Água	72,8
Etilenoglicol	48,0
Tricresilfosfato	40,9
Formamida	58,0
Diodometano	50,8
Tinta <i>inkjet</i> preta	46,1

Resultado similar para a tensão superficial estática de tinta de impressão *inkjet* preta, marca HP ($\gamma = 44,91$ mN/m) foi obtida por Järnström et al. (2007).

A tensão superficial da tinta *inkjet* em comparação com os demais líquidos apresenta-se relativamente baixa. Quando se analisa a de impressão *inkjet*, a expectativa é que a tinta apresente comportamento semelhante ao da água, já que é o principal componente da tinta, com mais de 65% em peso. Porém, devido à

presença de surfactantes e agentes umectantes, como o etilenoglicol, a tensão superficial da tinta é menor (Park, Kang e Ryu, 2007).

O objetivo do uso de surfactantes é reduzir a tensão superficial da tinta e melhorar a molhabilidade e a imprimabilidade de sólidos de baixa energia (Zhmund, 2003) e melhorar a velocidade de penetração de tinta e o desempenho das cabeças de impressão. Por outro lado, a alta tensão superficial beneficiaria a criação de gotas com menor espalhamento sobre a superfície, permitindo, portanto, a impressão de imagens com melhor resolução.

Assim, o que se espera, é que a tinta de impressão apresente menor ângulo de contato inicial e absorção mais rápida que a água.

4.2.4.2 Ângulo de contato

Um dos objetivos da determinação do ângulo de contato é obter a energia de superfície das amostras. No equipamento CAM200, o cálculo da energia de superfície baseia-se em um único ângulo de contato estabelecido para cada determinação.

As Figuras 4.36, 4.38, 4.41, 4.44 e 4.46 exemplificam as diferentes curvas de observação do ângulo de contato, para o equipamento CAM200. E as Figuras 4.37, 4.39, 4.42, 4.45 e 4.47 mostram a evolução do raio da gota no tempo. Os dados utilizados na construção destas curvas encontram-se no Apêndice B. As curvas de ângulo de contato por tempo representam a média de cinco determinações, enquanto que as curvas de $R(t)/R_0$ foram construídas para a gota cuja curva de ângulo de contato é a mais próxima à curva média. As curvas de ângulo de contato e de raio/raio_{ini} pelo tempo devem ser analisadas conjuntamente e qualitativamente.

Figura 4.36 – Ângulos de contato médios observados para a amostra “Glassine”

Figura 4.37 – Espalhamento das gotas para a amostra “Glassine”

Os resultados mostram que a baixa porosidade da superfície do papel “Glassine” impede a rápida absorção da água pelo papel. Segundo Kesitalo (2000), o aumento do grau de refino diminui o tamanho dos poros do papel e, conseqüentemente, diminui a penetração de tinta.

Ao mesmo tempo em que o ângulo de contato para a água diminui com o tempo, o raio da gota aumenta, indicando que o espalhamento é dominante sobre a absorção. O mesmo ocorrendo para a tinta de impressão. Para este líquido, pode-se notar a ocorrência de um efeito de *stick-slip*. No efeito *stick-slip*, a gota permanece parada em uma posição devido à fricção com a superfície e, no instante seguinte, “pula” para outra posição, aumentando o raio. Este fenômeno pode ser atribuído por diversos fatores (Iliev, 2000), entre eles a barreiras potenciais em escala molecular, devido a defeitos presentes na superfície ou forças adicionais atuando ao longo da linha de contato tripla, ou energias relacionadas à fricção estática.

Os líquidos de maior viscosidade (etilenoglicol e tricresilfosfato) apresentam maior espalhamento na superfície.

Tabela 4.10 – Propriedades dos líquidos padrões utilizados na determinação dos ângulos de contato

Líquido	γ	γ^d	γ^d/γ	Viscosidade (mPas) a 25°C
Água	72,8	21,8	0,30	0,911
Etilenoglicol	48,0	29,0	0,60	17,645
Tricresilfosfato	40,9	39,2	0,96	73,987
Formamida	58,0	39,0	0,67	3,329
Diodometano	50,8	50,8	1,00	2,584

Se considerarmos a equação de Lucas-Washburn, que descreve a dinâmica de fluido em capilaridades (eq. 2.6):

$$d(t) = \sqrt{\frac{r\gamma\cos(\theta)t}{2\eta}} \quad (2.6)$$

a penetração em papéis com pouca porosidade superficial e com líquidos viscosos é prejudicada, e as forças atuantes serão somente aquelas ligadas ao espalhamento da tinta. Observando o comportamento do ângulo de contato na amostra “Glassine”, este comportamento pode ser visualizado para o etilenoglicol e o tricresilfosfato.

Estes líquidos, com os maiores valores de viscosidade não penetram no papel e sofrem grande espalhamento na superfície, com uma menor velocidade da linha de contato tripla, devido às forças de viscosidade e tensão superficial. A baixa rugosidade da superfície também auxilia nesse espalhamento.

O etilenoglicol apresenta duas fases distintas de espalhamento, sendo a primeira fase de espalhamento rápido e a segunda, quando as forças de capilaridade freiam o espalhamento da gota. Segundo Reis Jr., Griffiths e Santos (2008), quando a gota se espalha, há a diminuição do raio de curvatura nas bordas da gota, o que cria um aumento de pressão significativo nesta região devido à tensão superficial.

Os demais líquidos com viscosidades menores também não conseguem penetrar no papel, mas, ao mesmo tempo, não conseguem vencer as forças de atração, devido a sua maior tensão superficial, o que cria uma resistência na superfície, e não se espalham.

Figura 4.38 – Ângulos de contato médios observados para a amostra “Revestido”

Figura 4.39 – Espalhamento das gotas para a amostra “Revestido”

Na amostra “Revestido”, ao contrário da amostra “Glassine”, não é possível separar as curvas de ângulo de contato e raio em dois grupos distintos pela viscosidade.

As tensões superficiais totais dos líquidos parecem estar correlacionados com os ângulos de contato iniciais das gotas, mas não explicam o posterior espalhamento na superfície. O espalhamento da gota de água (maior tensão superficial), chega a ser maior que o espalhamento da gota de tricresilfosfato (menor tensão superficial), após 15 segundos.

Apenas o diodometano apresenta uma absorção, verificada pela diminuição do raio da gota à medida que o ângulo de contato também diminui.

Isto indica que, na amostra “Revestido”, há uma somatória de fatores atuando no espalhamento e absorção de líquidos.

A água na amostra “Revestido” apresenta um comportamento atípico, apresentando patamares onde o ângulo de contato não diminui. Para a melhor visualização deste

comportamento, é apresentado na Figura 4.40 as cinco curvas obtidas para água na amostra “Revestido”.

Figura 4.40 – Curvas de ângulos de contato de água por tempo para a amostra “Revestido”

Os degraus observados na evolução do ângulo de contato com o tempo demonstram a existência do efeito *stick-slip*.

No caso da amostra “Revestido”, este efeito pode ser explicado pela estrutura topográfica característica dos papéis revestidos, e pela sua porosidade. Os papéis revestidos são caracterizados pela existência de uma camada composta de pigmentos (caulim, carbonato de cálcio, dióxido de titânio) ligada a um papel base formado por fibras celulósicas obtidas por processo químico e branqueadas. Portanto, é de se esperar nesta amostra a existência de uma primeira camada com baixa porosidade, seguida de uma camada com existência de um ligante e então a camada com papel base, todas as camadas apresentando características físicas e químicas distintas. A diferença entre a camada externa, revestida de pigmentos, e o papel base pode ser visualizada comparando-se as imagens da superfície deste papel por MEV e a imagem do interior do papel, por microtomografia.

O líquido em contato com a superfície do papel revestido, para ser capaz de atravessar as diferentes camadas e penetrar no papel, deve vencer as energias de ativação de cada camada, o que ocorre quando certa quantidade de líquido atinge o limite com a próxima camada.

Figura 4.41 – Ângulos de contato médios observados para a amostra “Digital”

Figura 4.42 – Espalhamento das gotas para a amostra “Digital”

Na amostra “Digital”, e também na amostra “Reciclado”, pode-se perceber uma oscilação inicial do ângulo de contato com água até que se atinja um ângulo de contato de equilíbrio e não se observa espalhamento ou absorção de água pelo papel.

A amostra “Digital” possui uma forte hidrofobicidade, com a formação de ângulo de contato maior que 90° , provavelmente pela presença de agentes de colagem internos e externos, criando uma barreira à penetração de água. Esta barreira não pode ser explicada fisicamente, já que se observa uma porosidade da superfície, observada pelas imagens por MEV.

Esta oscilação inicial, por sua vez, pode ser explicada pela dinâmica do impacto da gota. Segundo Zhmund (2003), quando a gota atinge a superfície do substrato, a energia cinética da gota é, em parte, transformada na energia de superfície da interface líquido-vapor em expansão e a outra parte é dissipada em forma de calor, devido à perda por fricção viscosa. Como a viscosidade do líquido (no caso, água) é relativamente baixa e a velocidade é alta, a gota irá se achatar após atingir a superfície. Se a superfície do substrato tiver um grande poder de absorção, a gota será absorvida antes mesmo de atingir seu estado de equilíbrio (Figura 4.43).

Figura 4.43 – Representação esquemática do comportamento da gota ao atingir a superfície de um substrato (Zhmund, 2003)

Novamente para esta amostra, os líquidos de maior viscosidade conseguem se espalhar mais na superfície, não penetrando nos poros.

Quando se analisa o comportamento dos líquidos na superfície do papel “Digital”, a expectativa é, novamente, que a tinta de impressão (base água) tenha comportamento similar ao da água, segundo a visão tradicional, considerando a presença de colagem no papel, o que torna a superfície mais hidrofóbica. Segundo Keskitalo (2000), a colagem por AKD de papéis feitos em laboratório tem pouco efeito sobre a penetração de tintas à base de água e, portanto, a colagem não evita a penetração de tinta pelo papel. Os resultados mostram que a tinta de impressão possui a mesma tendência de estabilização do ângulo de contato, porém, devido à menor tensão superficial da tinta de impressão em relação à água, o ângulo de contato inicial com a tinta é inferior ao ângulo com a água. Resultados similares foram obtidos por Moutinho, Figueiredo e Ferreira (2006) também com tinta para impressão *inkjet* preta, porém para papéis produzidos em laboratório com diferentes níveis de colagem.

A curva de ângulo de contato do etilenoglicol é compatível com a curva apresentada por Seppänen (2007) para o mesmo líquido em papéis com colagem interna com AKD e na presença de cargas, no caso, PCC (carbonato de cálcio precipitado).

As curvas para água e etilenoglicol também são compatíveis com as obtidas por Wågberg e Westerlind (2000) para papéis com AKD.

Figura 4.44 – Ângulos de contato médios observados para a amostra “Reciclado”

Figura 4.45 – Espalhamento das gotas para a amostra “Reciclado”

Para a amostra “Reciclado”, verifica-se a mesma hidrofobicidade do papel “Digital”, porém os demais líquidos conseguem se espalhar mais na superfície do papel “Reciclado”, principalmente os de baixa tensão superficial (etilenoglicol,

tricresilfosfato e a tinta de impressão). Para o etilenoglicol, o espalhamento é dividido em duas etapas.

A formamida apresenta um comportamento atípico, com a gota se espalhando e retraíndo ciclicamente. Tal fato pode ter ocorrido por uma absorção por “etapas”. Para a correta análise das possíveis causas deste efeito, são necessárias novas repetições para este conjunto líquido/papel.

Figura 4.46 – Ângulos de contato médios observados para a amostra “Jornal”

Figura 4.47 – Espalhamento das gotas para a amostra “Jornal”

O papel “Jornal” mostra grande afinidade aos líquidos, sendo quase todos eles rapidamente absorvidos, com exceção dos líquidos mais viscosos, tricresilfosfato e etilenoglicol.

Para fluidos viscosos em amostras mais porosas, como o papel “Reciclado” e “Jornal”, a redução do espalhamento da gota pela diminuição da curvatura da borda, como visualizado para a amostra “Glassine”, é mais acentuado, devido ao aumento da diferença de pressão entre o líquido fora e dentro do poro, aumento a taxa de penetração (Reis Jr., Griffiths e Santos, 2008).

O equipamento utilizado na determinação dos ângulos de contato não permite a visualização da dinâmica das gotas de um ângulo de visão em que se possa acompanhar a evolução da frente da gota na superfície do papel, nas direções x e y. Para isto, foram depositadas gotas de tinta com o auxílio de uma seringa com capacidade de 1 mL e a dinâmica da gota foi observada com o auxílio de um estereomicroscópio Leica, modelo EXD4 e uma câmera digital Sony, modelo DSC-TX5 foi acoplada à ocular do microscópio. O aumento utilizado foi de 20x. Os vídeos foram gravados em mpeg4, com taxa de 29,97 qps e resolução de 1024 x 768. Alguns quadros dos vídeos obtidos são mostrados a seguir (Figuras 4.48 e 4.49)

(A) Glassine

(B) Revestido

(C) Digital

(D) Reciclado

(E) Jornal

Figura 4.48 – Quadros obtidos dos vídeos gravados na deposição de gotas de tinta de impressão *inkjet* nos papéis: “Glassine” (A), “Revestido” (B), “Digital” (C), “Reciclado” (D) e “Jornal” (E)

As imagens obtidas mostram a dinâmica de penetração da tinta de impressão em relação ao espalhamento radial na superfície dos papéis e estão em concordância com as dinâmicas observadas pelo ângulo de contato, quando considerados os mesmos tempos totais de observação.

Estas imagens são úteis na medida em que permitem a visualização, limitada à sua resolução, das estruturas dos papéis nos quais ocorre, preferencialmente, a difusão e a absorção da tinta. Nas imagens das amostras “Reciclado” e “Jornal”, é visível a penetração de tinta pelo lume das fibras maiores.

Figura 4.49 – Imagens da gota de tinta *inkjet* sobre as amostras “Reciclado” (A) e “Jornal” (B) após 1 s de contato.

Por meio das imagens, é possível perceber também a existência de uma separação de fases na tinta de impressão no momento em que esta atinge a superfície dos papéis “Reciclado” e “Jornal” (Figura 4.50). Não é possível visualizar esta separação na primeira imagem do papel “Digital”, mas esta é visível no momento seguinte. Após alguns milésimos de segundo, pode ser visualizado um “aro” ao redor das gotas de tinta nas amostras “Digital” e “Revestido”.

Figura 4.50 – Imagens da gota de tinta *inkjet* sobre as amostras “Reciclado” (A) e “Jornal” (B) no momento do contato entre a gota e a amostra.

A princípio, poderia se supor que a divisão das fases tenha ocorrido na gota, antes da sua deposição na superfície do papel, devido ao tempo decorrido entre a sua formação e a sua deposição. Porém, esta nítida divisão não é verificada em nenhuma outra amostra, levando a supor que há uma afinidade entre a superfície destes papéis e algum (ou alguns) dos compostos presentes na tinta de impressão. O composto presente na tinta que mais poderia ser responsável por este fenômeno é o surfactante.

Em relação às amostras “Digital”, “Reciclado” e “Revestido” (Figura 4.51), a formação de um “anel” em volta da gota poderia ser explicada pelo efeito autofóbico. Segundo Von Bahr (2003), “quando os surfactantes possuem uma forte afinidade a uma superfície com hidrofiliidade moderada, a solução espalha-se sobre a superfície e então retrai. Este fenômeno é conhecido por efeito autofóbico e é causado pela adsorção de surfactante na interface sólido-vapor, o que aumenta a pressão na superfície e diminui a energia superficial na interface sólido-vapor”.

Figura 4.51 – Imagens da gota de tinta *inkjet* sobre as amostras “Digital” (A), “Reciclado” (B) e “Revestido” (C), após 5 s de contato

Figura 4.52 – Esquema ilustrativo do efeito autofóbico

A literatura define como efeito autofóbico aquele que ocorre na superfície hidrofílica (Von Bahr, 2003; Milne e Amirfazli, 2010; Aurenty e Debeaud, 2003), porém, para o melhor entendimento deste efeito nas superfícies estudadas, a definição de superfície hidrofílica como a “superfície com afinidade a água”, deve ser entendida como a “superfície com a afinidade à tinta”, já que a superfície dos papéis “Digital” e “Reciclado” mostraram-se hidrofóbicas. Este efeito só é visível nas amostras citadas, justamente por possuírem superfícies hidrofóbicas, provavelmente, pela adição de colagem à sua superfície, o que faz com que o líquido apresente uma retração.

4.2.4.3 Cálculo de energia da superfície

A energia da superfície do sólido foi calculada a partir dos resultados obtidos para os líquidos padrões. O CAM200 permite que, para o cálculo da energia de superfície, seja utilizada mais de uma determinação para a mesma amostra e mesmo líquido. Portanto, a partir dos gráficos de ângulo de contato, assumiu-se que o ângulo de contato a ser calculado era o mais estável possível no início da observação ou, quando não era possível identificar um ponto estável, a média dos dois primeiros pontos foi considerado, obtendo-se os ângulos apresentados na Tabela 4.11.

Tabela 4.11 – Ângulos de contato (graus) para cada determinação

Amostra	Água	Etilenoglicol	Tricresilfos- fato	Formamida	Diodome- tano
Glassine.1	50,76	18,24	57,06	25,03	35,75
Glassine.2	50,67	17,24	46,75	25,87	42,47
Glassine.3	50,30	16,99	45,87	26,36	37,38
Glassine.4	49,63	17,02	49,21	22,34	35,74
Glassine.5	48,67	16,16	46,18	18,05	36,51
Revestido.1	79,65	68,95	30,80	72,74	47,90
Revestido.2	82,29	69,46	31,93	76,73	47,54
Revestido.3	88,56	68,60	32,94	60,00	46,79
Revestido.4	89,50	69,01	31,91	78,75	43,66
Revestido.5	90,92	69,90	34,00	80,73	46,53
Digital.1	105,62	85,90	61,90	84,09	55,64
Digital.2	105,42	81,64	56,98	80,11	53,59
Digital.3	106,56	81,78	65,70	76,88	54,88
Digital.4	105,82	83,22	58,71	80,49	54,18
Digital.5	106,52	81,03	57,36	84,99	55,11
Reciclado.1	106,09	76,21	56,19	57,44	41,48
Reciclado.2	109,59	71,56	55,17	53,68	47,50
Reciclado.3	108,94	69,67	58,23	58,98	45,90
Reciclado.4	107,63	67,33	60,92	56,21	44,70
Reciclado.5	105,32	68,80	58,07	57,01	50,22
Jornal.1	86,13	42,30	58,34	69,20	41,58
Jornal.2	76,00	40,69	59,38	69,30	42,65
Jornal.3	86,68	39,99	62,27	64,44	43,40
Jornal.4	84,80	40,76	58,32	65,40	43,09
Jornal.5	80,45	50,00	63,13	63,35	40,82

Porém, para melhor comparação entre as amostras, foram calculados, a partir destes resultados, a média e o desvio padrão das cinco determinações de cada amostra (Tabela 4.12).

Tabela 4.12 – Média e desvio padrão das cinco determinações do ângulo de contato (graus) de cada amostra

Amostra		Água	Etileno- glicol	Tricresil- fosfato	Forma- mida	Diodo- metano
Glassine	Média	50,01	17,13	49,01	23,53	37,57
	DP	0,87	0,74	4,69	3,43	2,82
Revestido	Média	86,18	69,18	32,32	61,91	46,48
	DP	4,92	0,50	1,21	34,40	1,67
Digital	Média	105,99	82,71	60,13	81,31	54,68
	DP	0,52	1,95	3,67	3,28	0,80
Reciclado	Média	107,51	70,71	57,72	56,66	45,96
	DP	1,82	3,43	2,21	1,95	3,25
Jornal	Média	82,81	33,75	60,29	66,34	42,31
	DP	4,53	16,09	2,26	2,76	1,08

Neves et al. (2004) encontraram valores similares para as amostras “Digital”, cujas características são similares à amostra “papel offset” do artigo citado, para a água. Os autores também encontraram valores altos para o desvio padrão, devido à dificuldade de realização do ensaio de ângulo de contato. Para os papéis estudados pelos autores, o método de absorção Cobb foi mais efetivo na caracterização dos papéis. O método Cobb é baseado na capacidade de absorção de 100 mL de água em uma área de 100 cm² em um tempo especificado. Porém, este método não é indicado para papéis com baixa colagem, ou seja, capacidades de absorção relativamente altas. Além disso, a pressão exercida pela coluna de água acima da superfície é muito alta para admitir uma comparação com a capacidade de absorção necessária para papéis para impressão *inkjet*.

Gao e McCarthy (2009b) citam a dificuldade encontrada na reprodutibilidade do ângulo de contato utilizando água. A reprodutibilidade depende da superfície, do método de aplicação da gota e qual o período de tempo entre a aplicação da gota e a medição do ângulo de contato. Segundo os autores, na maioria das superfícies o ângulo de contato pode variar de 20° ou mais.

Nas curvas de ângulo de contato pelo tempo nas amostras analisadas, a variação encontrada não interfere nas interpretações da relação do ângulo de contato com as demais propriedades do papel, já que as diferenças encontradas entre as amostras superam o desvio padrão entre determinações. No entanto, este desvio pode ser significativo no cálculo da energia de superfície.

Com os ângulos de contatos da Tabela 4.12, a energia de superfície foi calculada para cada combinação de 3, 4 e 5 líquidos utilizando a equação de OWRK e a de Wu. Os resultados encontram-se no Apêndice C.

Para cada combinação de líquidos, é encontrado um valor diferente de energia de superfície. Os valores máximo e mínimo encontrados e a diferença em porcentagem para a energia total utilizando o método de OWRK são apresentados na Tabela 4.13.

Tabela 4.13 – Valores máximo e mínimo e diferença em porcentagem da energia de superfície total (mN/m) calculados com o método OWRK

<i>Amostra</i>	<i>Máximo</i>	<i>Mínimo</i>	<i>Diferença (%)</i>
Glassine	56,61	44,03	22,22
Revestido	37,11	22,03	40,62
Digital	32,23	22,35	30,66
Reciclado	63,21	27,20	56,97
Jornal	42,51	27,44	35,44

Para comparar as amostras, as energias de superfície calculadas com todos os cinco líquidos foram avaliadas (Tabela 4.14 e Figura 4.53).

Tabela 4.14 – Energia de superfície (mN/m) calculada com o método OWRK e utilizando todos os cinco líquidos

<i>Amostra</i>	<i>Dispersão</i>	<i>Polar</i>	<i>Total</i>
Glassine	29,48	21,52	51,01
Revestido	30,19	1,99	32,19
Digital	27,02	0,03	27,05
Reciclado	35,23	0,00	35,23
Jornal	29,34	4,85	34,19

Figura 4.53 – Comparação entre as amostras pela energia de superfície calculada com os ângulos de contato obtidos para cinco líquidos diferentes, utilizando o método de OWRK.

4.2.5 ANÁLISE QUÍMICA DA SUPERFÍCIE

4.2.5.1 Espectroscopia por energia dispersiva (EDS)

Nas Figuras 4.54 a 4.58, são mostrados os espectros por EDS obtidos para as amostras analisadas. A Tabela 4.15 apresenta os elementos que foram detectados por espectroscopia por energia dispersiva.

Figura 4.54 – Espectro por EDS da amostra “Glassine”

Figura 4.55 – Espectro por EDS da amostra “Revestido”

Figura 4.56 – Espectro por EDS da amostra "Digital"

Figura 4.57 – Espectro por EDS da amostra "Reciclado"

Figura 4.58 – Espectro por EDS da amostra "Jornal"

Tabela 4.15 – Elementos detectados por espectroscopia por energia dispersiva

Amostra	Elementos (linha K) detectados em porcentagem de peso (%)								
	C	O	Na	Mg	Al	Si	Ca	Ti	Fe
Glassine	47,83	52,03	0,03	-	0,1	-	-	-	-
Revestido	25,83	54,9	-	0,21	5,32	5,51	8,00	0,08	0,15
Digital	43,39	51,62	0,05	0,04	0,03	-	4,87	-	-
Reciclado	45,05	51,71	0,07	0,31	0,33	0,57	1,97	-	-
Jornal	53,91	45,76	0,07	-	0,07	0,16	0,03	-	-

Os elementos carbono, hidrogênio e oxigênio são os principais constituintes das fibras celulósicas provenientes de madeira e, por isso, são os mais encontrados em todas as amostras.

O sódio presente nas amostras provém do processo de polpação química que utiliza NaOH e Na₂S no cozimento da madeira. O papel “Jornal”, apesar de ser predominantemente produzido com fibras provenientes de processo mecânico, apresenta uma pequena quantidade de fibras originárias de processo químico, como constatado na análise de fibras. A amostra “Revestido” não apresenta sódio na superfície por estar recoberta com uma camada de revestimento inorgânico.

Segundo Silveira e Conners (1995) cristais de sílica e carbonato ocorrem naturalmente no lume das fibras e são retirados no processo de polpação química, o que explica a quantidade encontrada nas amostras “Reciclado” e “Jornal”, que apresentam fibras que não passaram por processo químico e com o lume das fibras menos colapsado.

Alumínio e silício, em quantidades similares, são, provavelmente, originários do caulim (silicato de alumínio – Al₂Si₂O₅OH₄) empregado como pigmento no revestimento da amostra “Revestido”. Esta mesma amostra apresenta o maior teor de cálcio, proveniente do carbonato (CaCO₃) utilizado no revestimento e apresenta titânio, proveniente do dióxido de titânio (TiO₂), também utilizado como pigmento.

Como comentado anteriormente, cristais de carbonato (CaCO₃) podem ocorrer naturalmente nas fibras, o que explica a quantidade de cálcio encontrada na amostra “Jornal”. Já as amostras “Digital” e “Reciclado” apresentam uma quantidade maior de

cálcio devido ao carbonato utilizado como carga. Este carbonato pode ser visualizado nas imagens por MEV e por microtomografia.

Os constituintes menores, magnésio e ferro, podem provir do talco $[\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ utilizado como controle de *pitch* (depósitos de extrativos da madeira) e de contaminações por contatos com aço inoxidável, pela água e contaminações dos compostos utilizados como carga no revestimento.

4.2.5.2 Espectroscopia Raman

As amostras analisadas foram os papéis “Digital” e “Reciclado”. As demais amostras apresentam alta fluorescência no Raman, o que dificulta a identificação dos picos e, conseqüentemente, dos compostos presentes.

No entanto, as análises preliminares das amostras “Glassine”, “Reciclado” e “Jornal”, em termos de composição fibrosa, MEV e EDS e o conhecimento dos processos de obtenção destes tipos de papéis permitem que a composição básica da superfície destas seja conhecida.

Na Figura 4.59, são apresentados os espectros Raman para radiação excitante em 785,0 nm da amostra de papel “Digital”. Dois padrões espectrais distintos foram observados ao longo da amostra (Figura 4.59A e Figura 4.59B). Em um dos padrões são observadas bandas em 331, 377, 437, 455, 509, 898, 970, 995, 1062, 1090, 1119, 1145, 1339, 1378 e 1466 cm^{-1} (Figura 4.59A) atribuídas a modos vibracionais da celulose (Agarwal e Atalla, 1995), enquanto que no outro estão presentes bandas em cerca de 280, 715 e 1085 cm^{-1} (Figura 4.59B), atribuídas a carbonato de cálcio (Rutt e Nicola, 1974). A distribuição destes dois padrões espectrais em uma área de 150 μm x 150 μm da amostra de papel “Digital” é mostrada na Figura 4.60. As regiões verdes correspondem a regiões onde predomina o padrão espectral da celulose, enquanto que as regiões vermelhas correspondem ao padrão espectral do carbonato.

Figura 4.59 – Espectros Raman ($\lambda_0 = 785,0$ nm) da amostra de papel “Digital”. (A) padrão espectral da celulose e (B) padrão espectral de carbonato

Figura 4.60 – Imagem Raman ($\lambda_0 = 785,0$ nm) da amostra de papel “Digital”, regiões verdes correspondem ao padrão espectral da celulose e as regiões vermelhas ao padrão espectral de carbonato

Monitorando-se as intensidades da banda em cerca de 377 cm^{-1} do espectro da celulose e a banda em cerca de 280 cm^{-1} do espectro do carbonato, construiu-se as imagens Raman ($\lambda_0 = 785,0\text{ nm}$) apresentadas na Figura 4.61B e Figura 4.61C, respectivamente. A imagem óptica da região analisada (Figura 4.61A) é mostrada para fins de comparação.

Figura 4.61 – (A) Imagem óptica da amostra de papel “Digital”; (B) Imagem Raman ($\lambda_0 = 785,0\text{ nm}$) da amostra de papel “Digital”, construída monitorando-se a banda em 377 cm^{-1} e (C) Imagem Raman ($\lambda_0 = 785,0\text{ nm}$) da amostra de papel “Digital”, construída monitorando-se a banda em 280 cm^{-1}

Na Figura 4.62, são apresentados os espectros Raman para radiação excitante em $785,0\text{ nm}$ da amostra de papel reciclado. Dois padrões espectrais distintos também foram observados ao longo da amostra de papel reciclado (Figura 4.62 e Figura 4.62B). Um deles corresponde à celulose (Figura 4.62A), enquanto que no outro estão presentes bandas em cerca de 675 , 746 e 1527 cm^{-1} (Figura 4.62B).

Estas bandas podem estar associadas a alguma impureza presente na amostra oriunda do processo de reciclagem, provavelmente resquícios de tinta. A distribuição destes dois padrões espectrais em uma área de $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$ da amostra de papel “Digital” é mostrada na Figura 4.63. As regiões verdes correspondem a regiões onde predomina o padrão espectral da celulose, enquanto que as regiões rosa correspondem ao padrão espectral da impureza.

Figura 4.62 – Espectros Raman ($\lambda_0 = 785,0\ \text{nm}$) da amostra de papel “Reciclado”. (A) padrão espectral da celulose e (B) padrão espectral da uma possível impureza

Figura 4.63 – Imagem Raman ($\lambda_0 = 785,0$ nm) da amostra de papel “Reciclado”, regiões verdes correspondem ao padrão espectral da celulose e as regiões rosa ao padrão espectral de uma provável impureza

Monitorando-se as intensidades da banda em cerca de 377 cm^{-1} do espectro da celulose e a banda em cerca de 675 cm^{-1} do espectro da impureza, construiu-se as imagens Raman ($\lambda_0 = 785,0$ nm) apresentadas na Figura 4.64B e Figura 4.64C, respectivamente. A imagem óptica da região analisada (Figura 4.64A) é mostrada para fins de comparação.

Figura 4.64 – (A) Imagem óptica da amostra de papel “Reciclado”; (B) Imagem Raman ($\lambda_0 = 785,0$ nm) da amostra de papel reciclado, construída monitorando-se a banda em 377 cm^{-1} e (C) Imagem Raman ($\lambda_0 = 785,0$ nm) da amostra de papel reciclado, construída monitorando-se a banda em 675 cm^{-1}

A espectroscopia Raman na amostra “Digital” foi capaz de identificar apenas a distribuição das fibras e do carbonato presente na amostra e, no caso do papel “Reciclado”, somente as fibras e um tipo de contaminante.

Com os dados disponíveis sobre estas amostras, de origem comercial, não foi possível identificar outros compostos, principalmente os agentes de colagem, devido à falta de informações sobre o padrão espectral característico destes compostos, a partir do qual poder-se-ia verificar a sua presença. A presença destes compostos na superfície das fibras poderia ser suposta caso fosse detectado um padrão espectral isolado na amostra.

Outra maneira seria verificar o padrão espectral de superfícies modelo formadas apenas com o agente de colagem e verificar a sua similaridade com algum dos diversos padrões espectrais obtidos. No entanto, para amostras comerciais, a identificação do tipo de agente utilizado, considerando as diversas formas de agentes existentes, tornaria o processo dispendioso e sem garantias de identificação pela espectroscopia Raman.

Segundo Roberts e Garner (1985), os agentes de colagem AKD retidos no papel possuem, no mínimo, três formas diferentes: AKDs intactos adsorvidos na celulose, cetonas formadas por hidrólise e β -ceto-ésteres formados pela reação com grupos hidroxila da celulose. Segundo Yano, Ohtani e Tsuget (1992), por analogia, os ASAs no papel teriam três formas possíveis: ASA intactos, diácidos formados por hidrólise e os ésteres de ácido formados pela reação com os grupos hidroxila da celulose.

4.3 INFLUÊNCIA DAS PROPRIEDADES ANALISADAS NA MOLHABILIDADE E PENETRAÇÃO DE TINTA

Para verificar o desempenho dos papéis analisados e caracterizados em um sistema de impressão *inkjet* real, as amostras foram submetidas à impressão em uma impressora HP6500, no nível de qualidade de impressão “melhor”. Foi impresso um padrão quadrado de cerca de 1 cm de lado e um pequeno ponto, ajustado para fonte Arial, tamanho 24. As impressões obtidas foram analisadas em microscópio óptico e por densidade óptica. O equipamento utilizado para a medição de densidade óptica foi um espectrodensitômetro marca X-Rite, modelo SpectraEye. A Figura 4.65 apresenta os resultados para densidade óptica.

Nas mesmas condições de impressão, a maior densidade óptica pode ser um indicativo da menor penetração de tinta.

Figura 4.65 – Densidades ópticas das impressões em preto (100%) realizadas nos papéis estudados

Os pontos impressos foram observados com o auxílio de um estereomicroscópio Leica, modelo EXD4. Foram realizadas medidas das maiores dimensões do ponto, observadas nas direções longitudinal e transversal. A Figura 4.66 traz as micrografias obtidas e as distâncias medidas.

Figura 4.66 – Micrografias dos pontos impressos nos papéis analisados: (A) “Glassine”, (B) “Revestido”, (C) “Digital”, (D) “Reciclado” e (E) “Jornal”

As medidas encontradas são apresentadas na Tabela 4.16:

Tabela 4.16 – Dimensões dos pontos impressos

Amostra	Dimensão longitudinal (mm)	Dimensão transversal (mm)
Glassine	1,97	1,78
Revestido	1,11	1,12
Digital	1,15	1,18
Reciclado	1,21	1,16
Jornal	1,76	1,67

Os resultados estão de acordo com as discussões realizadas até aqui. Em todas as amostras, a “deformação” do ponto é maior na direção longitudinal do papel, ou seja, na direção das fibras. Em amostras de grande absorção, como o papel jornal, a absorção é limitada à quantidade de tinta fornecida para a impressão do ponto.

O papel “Glassine” apresenta um maior espalhamento de tinta que não é observado pelos resultados de ângulo de contato, pois este espalhamento ocorre em um tempo maior que o tempo de observação utilizado na medição do raio da gota, no ângulo de contato. Para os demais papéis, observa-se o comportamento previsto pelo valor de $R_{\max}/R_{\text{ini}}$ das gotas de tinta, com o papel “Digital” apresentando o menor valor.

As mesmas amostras sofreram cortes transversais com lâminas que são mostradas nas imagens apresentadas nas Figuras 4.67 a 4.70. Não foi possível obter cortes da amostra “Glassine”, devido à grande absorção de tinta por este papel, a sua alta densidade e a sua baixa rigidez.

Figura 4.67 – Corte transversal da amostra “Revestido”

Figura 4.68 – Corte transversal da amostra “Digital”

Figura 4.69 – Corte transversal da amostra “Reciclado”

Figura 4.70 – Corte transversal da amostra “Jornal”

Comparativamente e qualitativamente, os papéis “Revestido”, “Digital” e “Reciclado” apresentam penetrações similares de tinta, enquanto que o papel “Jornal” apresenta uma maior penetração, o que está de acordo com as densidades ópticas encontradas para estes papéis. Nestes papéis, a penetração não passa dos 30% da espessura total.

Pelo valor de densidade óptica e pelas imagens obtidas do espalhamento do ponto e da penetração de tinta, verifica-se que o papel “Digital” é o que apresenta maior densidade óptica. Assim, com as características dos papéis obtidas neste estudo, serão discutidos os motivos que levaram estes papéis a terem desempenhos de impressão distintos. Para isso, a discussão será realizada de acordo com o modelo de molhabilidade e penetração proposto no item 2.4.1.

A molhabilidade e a penetração de tinta (ou qualquer outro líquido) pelo papel podem ser divididas nas etapas já citadas. Porém, para que a interação entre a tinta e o papel seja compreendida, é necessário analisar as interrelações entre as características analisadas nos mecanismos propostos. Desta maneira, a discussão a seguir está dividida conforme o mecanismo proposto, ou seja, o espalhamento e subsequente penetração de líquidos em papel será vista como a soma de quatro subprocessos coexistentes, a partir do contato do líquido com o papel:

- 1) espalhamento do líquido na superfície do papel;
- 2) penetração do líquido através das capilaridades, poros e cavidades;
- 3) migração ao longo da superfície das fibras;
- 4) absorção e difusão dentro das fibras.

Espalhamento do líquido na superfície do papel

O espalhamento inicial da gota na superfície do papel é influenciado, principalmente, pelas características da gota, pela energia da superfície e pelas características topográficas do papel.

Em papéis para impressão *inkjet*, a situação ideal em relação ao espalhamento da tinta, é o de baixo espalhamento, visando a melhor definição do ponto e conseqüente aumento da resolução. Neste caso, a gota ideal, pensando somente no espalhamento da tinta, seria aquela com maior tensão superficial e menor viscosidade.

Os números de Weber e Reynolds classificam o impacto da gota na superfície. O número de Weber (eq. 2.7) é a razão entre as forças devidas à inércia e aquelas devidas à tensão superficial e o número de Reynolds (eq. 2.8) razão entre as forças

devidas à inércia e as forças de viscosidade. Para o processo *inkjet*, os números We e Re são da ordem de 1 e de 1 a 100, respectivamente. Números baixos de We indicam que as forças devido à tensão superficial são maiores que as forças de inércia e baixos valores de Re indicam que as forças de viscosidade são maiores que as forças de inércia e, portanto, o comportamento da gota é mais influenciado pelas características do líquido que pela velocidade de impacto.

Porém, o espalhamento da tinta não pode ser descrito somente pelas características do líquido e, além disso, o espalhamento da tinta e a sua absorção são processos coexistentes no contato tinta-papel. Os tratamentos utilizados na superfície para evitar o espalhamento da tinta, como a colagem superficial, e na tinta, como o aumento da tensão superficial, influenciam, ao mesmo tempo, a absorção da tinta e a sua ancoragem no papel, o que pode afetar as impressões coloridas nas quais a deposição da gota da cor subsequente depende da secagem da gota anterior.

Desta maneira, a tensão superficial das tintas de impressão não é tão alta quanto o da água, devido à adição de surfactantes, para que haja a penetração da tinta. Além disso, a tensão da tinta de impressão não deve interferir no desempenho das cabeças de impressão.

Os resultados obtidos para a tensão superficial da tinta de impressão mostram que, apesar de serem à base de água, a tinta possui tensão superficial menor que a da água, permitindo seu espalhamento na superfície dos papéis e a sua penetração. Os ângulos de contato encontrados para a tinta de impressão nos papéis analisados também confirmam este comportamento.

A energia da superfície dos papéis analisados possui, em geral, predominância do componente de dispersão, com exceção da amostra “Glassine”, com um componente polar considerável. Portanto, líquidos polares, como a água, irão se espalhar mais facilmente no papel “Glassine” que em outros papéis.

No entanto, como já comentado, a determinação da real energia da superfície é uma tarefa difícil devido à dificuldade no estabelecimento do ângulo de contato mais estável e adequado aos cálculos de energia, a baixa reprodutibilidade da medição

do ângulo de contato (Gao e McCarthy, 2009b) e devido aos diversos modelos existentes para este cálculo (Järnstrom et al., 2007).

A superfície ideal para a impressão *inkjet*, analisando novamente somente em termos de resolução, é aquela que cria os maiores ângulos de contato com o líquido, ou seja, que repele a tinta. O objetivo é, portanto, criar uma superfície com cargas de mesmo sinal da tinta. Isto pode ser feito pela alteração química da superfície, por exemplo, pela introdução da colagem no papel.

Moutinho, Figueiredo e Ferreira (2004), em estudo com diferentes formulações de agente de colagem e amido, mostraram que a colagem superficial diminui significativamente a energia de superfície total e, para o papel comercial, o componente de dispersão é bem superior ao componente polar.

Outro fator que influencia no espalhamento de um líquido na superfície de um substrato é a rugosidade e a heterogeneidade química da superfície. As influências da rugosidade e da heterogeneidade química são tradicionalmente descritas pelas equações de Wenzel (1936) e Cassie (1948). Equação de Wenzel (eq. 2.28)

$$\cos \theta_W = r_f \cdot \cos \theta_Y$$

e Cassie (eq. 2.29)

$$\cos \theta_C = x_1 \cos \theta_{Y1} + x_2 \cos \theta_{Y2}$$

Onde x é a fração de área caracterizada por um dado composto químico e os índices 1 e 2 referem-se às diferentes fases de uma superfície sólida.

Portanto, utilizando estas equações, é possível obter a correção do ângulo de contato devido à rugosidade da superfície. Porém, deve-se definir qual a rugosidade a ser utilizada.

O papel é uma estrutura multiescalar e a rugosidade pode ser descrita por mais de um parâmetro. A característica multiescalar da superfície dos papéis analisados em

termos de rugosidade pode ser verificada pela diferença entre os resultados na medida em que se diminui a área analisada pelo perfilômetro (Tabela 4.17).

Comparando-se os resultados obtidos nas amostras “Glassine” e “Revestido” para rugosidade Bendtsen e os resultados obtidos pelo perfilômetro, para um aumento 5x, estes papéis possuem rugosidades similares. Porém, analisando as imagens por MEV e os resultados de rugosidade para aumentos maiores, a diferenciação entre as superfícies pode ser detectada.

Tabela 4.17 – Rugosidade média (R_a), em μm , para os diferentes aumentos utilizados

Amostra	Aumentos		
	5x	20x	50x
“Glassine”	1,53	0,89	0,65
“Revestido”	1,98	1,61	1,18
“Jornal”	3,56	2,55	1,95
“Digital”	4,07	2,83	2,03
“Reciclado”	5,54	3,56	2,79

Figura 4.71 – Imagens por MEV das amostras “Glassine” (A) e “Revestido” (B) para um aumento de 5 000x.

A rugosidade por método tradicional de vazão de ar, apesar de não diferenciar estruturas de dimensões distintas, foi capaz de identificar os papéis disponíveis no mercado (item 4.2.1) que forneceram as maiores densidades ópticas e, se as impressões realizadas forem analisadas com maior aumento, pode-se verificar que os papéis com maior aspereza e permeância ao ar, são as que apresentam as melhores definições de ponto. A rugosidade medida pelo método de vazão de ar é um método indireto e mede uma rugosidade “geral”, mas pode, juntamente com a permeância, identificar os papéis com maior rugosidade e que podem dificultar mais o espalhamento da tinta, desde que as amostras apresentem características químicas equivalentes da superfície.

Analisando os valores de rugosidade para diversos aumentos, quando se diminui a área analisada pela utilização de lentes com maior aumento, diminui-se a janela de análise e, portanto, as características com maior comprimento de onda não são mais observadas e o valor do parâmetro de rugosidade escolhido é fator das rugosidades de menor comprimento de onda. No caso das amostras “Glassine” e “Revestido”, pode-se perceber, pelas imagens por MEV, que a amostra “Revestido” possui estruturas mais regulares na superfície e com menor dimensão (comprimento de onda). Portanto, a rugosidade desta amostra para aumentos maiores tende a ser maior. Estas estruturas podem ser visualizadas por MEV com um aumento de 40 000x (Figura 4.72).

Figura 4.72 – Imagens por MEV da amostra “Revestido” para um aumento de 40 000x

Cada dimensão da rugosidade possui uma influência sobre o espalhamento de um líquido sobre um sólido. Na prática, características de maior comprimento de onda são responsáveis pelo efeito *stick-slip* (Gao e McCarthy, 2009b).

As estruturas com maior amplitude também podem causar um aumento do ângulo de contato por criarem bolsas de ar na superfície do papel quando o líquido é depositado. Segundo Gennes, Brochard-Wyart e Quéré (2004), estas bolsas de ar aumentam o ângulo de contato aparente e a rugosidade limite (r^*) a partir da qual a formação de bolsas de ar ocorre é dada por:

$$r^* = 1 + \tan^2\theta/4 \quad (4.2)$$

As teorias de ângulo de contato e molhabilidade da superfície foram desenvolvidas para sistemas com baixa rugosidade, porosidade e heterogeneidade e sem absorção. Desta maneira, a rugosidade a ser utilizada na correção do ângulo de contato pela equação de Wenzel é aquela de dimensões menores que a dimensão da gota do líquido. Segundo Marmur (2006), a gota deve ser cerca de duas ou três ordens de grandeza maior que a rugosidade.

Ferreira, Moutinho e Figueiredo (2008) utilizaram a equação de Wenzel para correção do ângulo de contato de diversos líquidos em papéis com diferentes agentes de colagem. O parâmetro de rugosidade utilizado foi a razão de área interfacial (S_{dr} , %) e, no estudo em questão, a rugosidade apresentou influência nos valores de ângulo de contato, porém em uma escala que não afetava a interpretação dos resultados.

No entanto, as equações de Wenzel e Cassie têm sido criticadas por afirmarem que a área de contato entre o líquido e o sólido é importante e que as energias livres interfaciais ditam a molhabilidade.

As discussões estão relacionadas a dois modelos para a molhabilidade da superfície. Um dos modelos, seguido pelas equações de Wenzel e Cassie, tratam o fenômeno da molhabilidade da superfície como um fenômeno em uma dimensão, determinado pelas equações termodinâmicas para as energias livres de superfície,

enquanto outro modelo, bidimensional, descreve a molhabilidade pela cinética da linha “tripla”, ou seja, a linha de contato entre as fases sólida-líquida-vapor e pela tensão superficial (Nosonovsky, 2007).

Gao e McCarthy (2007 e 2009a) mostraram experimentalmente que o ângulo de contato de uma gota é definido pela linha tripla e independe das características da superfície abaixo da gota e, portanto, as equações de Wenzel e Cassie estariam erradas. Segundo estes autores, “a molhabilidade é uma função das energias de ativação que precisam ser superadas para que as linhas de contato possam passar de um estado metaestável para outro”. Extrand (2003) e Bartell e Shepard (1953) obtiveram resultados similares para superfícies quimicamente heterogêneas e superfícies homogêneas com ilhas rugosas, respectivamente.

Segundo Geo e McCarthy (2007) e Nosonovsky (2007), as equações de Wenzel e Cassie só são válidas quando a rugosidade na área abaixo da gota reflete a rugosidade na área de contato tripla, ou seja, quando a superfície possui uma rugosidade uniforme. Além disso, estas equações só poderão ser usadas em uma escala em que as dimensões dos detalhes da superfície responsáveis pela sua rugosidade ou heterogeneidade forem menores que as dimensões da interface líquido-vapor, que é da mesma ordem de grandeza do tamanho da gota.

Porém, devido ao tamanho das gotas das tintas de impressão, as equações de Wenzel e Cassie só seriam válidas para rugosidades de menor comprimento de onda. Neste caso, o papel “Glassine” apresentaria $r > 1$ e o ângulo de contato real seria maior que o ângulo de contato projetado, segundo a equação de Wenzel. Desta maneira, a rugosidade de todos os papéis analisados tem influência sobre o espalhamento da gota.

A correção pelas equações de Wenzel e Cassie não elimina o fato da existência de rugosidades de maior comprimento de onda, inclusive nas amostras mais lisas analisadas. Estas estruturas topográficas de maior comprimento de onda podem ser responsáveis pelo efeito *stick-slip*, efeito visto na amostra “Revestido”.

Para papéis para impressão *inkjet*, este efeito é até desejado. No trabalho de Enomae, Ivutin e Isogai (2004), amostras revestidas com carbonato de cálcio precipitado comercial foram estudadas em relação ao tamanho da área de um ponto impresso na superfície. Foram comparadas três amostras (em ordem decrescente de rugosidade): revestida sem calandragem, revestida com calandragem e revestida com pigmento moído. A curva de área do ponto (μm^2) por tempo mostra que a área do ponto inicial para a amostra revestida sem calandragem é menor que as áreas para as demais amostras, até que, após 10 ms, há um aumento da área do ponto impresso, que se torna maior que as demais. A menor área do ponto significa um menor espalhamento da gota.

Os autores não apresentam valores numéricos para a rugosidade da superfície das amostras analisadas, nem explicam este valor inicial para a área do ponto. Analisando os efeitos da rugosidade sobre o ângulo de contato, este menor valor inicial da área do ponto para a amostra de maior rugosidade poderia ser explicada por um efeito tipo *stick-slip* que, após 10 ms, dá lugar à penetração e, a partir deste ponto, a penetração domina e a taxa de absorção do líquido torna-se proporcional à raiz quadrada do tamanho do poro.

O controle da rugosidade em diferentes níveis em papéis revestidos poderia levar ao desenvolvimento de superfícies com maior hidrofobicidade (super-hidrofóbicas). A super-hidrofobicidade não é algo interessante para impressão *inkjet*, já que não haveria a absorção pelo papel, mas o desenvolvimento da super-hidrofobicidade em papéis teria sua aplicação em papéis destinados a barreiras (a água ou óleo).

Em uma folha de lótus, cuja capacidade de repelir a água e de autolimpeza inspira diversos trabalhos científicos, possui uma topografia com uma escala de dezenas de micrometros e estruturas menores, com escala submicrométrica. Segundo Gao e McCarthy (2009b), a topografia em duas escalas diferentes em superfícies super-hidrofóbicas afeta a barreira de energia de ativação para a linha de contato diminuindo a barreira de energia na transição entre estados metaestáveis. Além disso, a presença das estruturas maiores evita a penetração do líquido por capilaridade (pela pressão de Laplace), e pela presença do ar entre as estruturas

(Öner e McCarthy, 2000). Portanto, a criação de estruturas super-hidrofóbicas baseia-se somente no controle da rugosidade em diferentes escalas topográficas.

Penetração do líquido através das capilaridades, poros e cavidades

Após vencer as barreiras da superfície, com menor ou maior facilidade, o líquido irá iniciar a penetração pelos poros superficiais do papel e, em seguida, pelos poros internos.

Porosidade externa

O método de intrusão de mercúrio não foi capaz de detectar os poros maiores da superfície, com poros característicos entre 8 μm e 100 μm , segundo a definição de Velho (2009). Comparando as imagens por MEV da superfície dos papéis e as imagens por microtomografia, os poros maiores presentes na superfície estão em menor quantidade que no interior da amostra. Isto indica que a definição utilizada por Velho (2009) para porosidade da superfície não é válida para os papéis comerciais analisados. No entanto, para análise somente dos poros presentes na superfície, os métodos de permeância ao ar (Gurley) e as imagens por MEV podem fornecer maiores informações, permitindo classificar os papéis de acordo com a sua porosidade externa, sendo o papel “Glassine” o de menor porosidade e o papel “Jornal” o de maior porosidade.

Esta porosidade externa tem grande efeito sobre a dinâmica da gota na superfície do papel, para líquidos viscosos e superfície de papel sem colagem. Este fato pode ser verificado pelas curvas de ângulo de contato obtidas para diversos líquidos. Os líquidos utilizados neste estudo possuíam, além de tensões superficiais distintas, viscosidades (Yaws, 1999) em diferentes ordens de grandeza.

Na amostra “Glassine”, o único líquido capaz de ser absorvido pelo papel é a água. Comportamento similar ocorre para a amostra “Revestido”, porém com absorção dos líquidos de menor viscosidade.

O etilenoglicol e o tricresilfosfato apresentam o mesmo comportamento em todas as amostras, o que indica que a alta viscosidade destes líquidos não é capaz de vencer as pressões de capilaridade e penetrar no papel. As diferenças encontradas entre os ângulos de contato destes líquidos devem-se à diferença entre as tensões superficiais destes líquidos.

Em relação à amostra “Jornal” com maior porosidade, todos os demais líquidos penetram rapidamente pelos poros exteriores e interiores e, portanto, torna-se difícil a tarefa de determinar um ângulo de contato estável para o cálculo da energia da superfície. Porém, o etilenoglicol e o tricresilfosfato não apresentam a mesma penetração e os seus respectivos ângulos de contato são os únicos que ainda conseguem ser mensurados após 10 s. Portanto, para amostras com maior capacidade de absorção, pode-se utilizar líquidos padrões (com tensão superficial conhecida) de maior viscosidade, o que permitiria o cálculo da energia de superfície destes papéis.

Analisando o comportamento dos líquidos pelos ângulos de contato obtidos para as amostras “Digital” e “Revestido”, conclui-se que estes papéis possuem colagem, o que evita a penetração da água (líquido com menor viscosidade), em níveis similares para ambas as amostras.

Porosidade interna

As imagens por microtomografia mostram que, se o líquido é capaz de penetrar pelos poros externos do papel, este será absorvido pelos poros internos existentes.

Segundo Bliesner (1963), “o espaço de poro de um meio poroso é um labirinto extremamente complexo de canais de fluxo ramificados e interligados. Uma dada passagem de fluxo pode existir em uma posição na estrutura como uma pequena abertura no formato de fenda e, em um ponto de vizinho, pode abrir em um grande poro”. Com o auxílio das imagens obtidas por microtomografia a afirmação acima pode ser confirmada por visualização.

Todos os papéis analisados apresentam poros de diferentes tamanhos, com menor interconexão ou maior interconexão. Estes poros de maior tamanho não foram detectados pela intrusão de mercúrio.

Os poros maiores funcionarão como “reservatórios” de líquidos. À medida que os poros são preenchidos, a taxa de escoamento do líquido por capilaridade diminui, já que há uma menor quantidade de poros secos disponíveis ao redor, e a difusão, com menor velocidade, começa a prevalecer.

A presença das cargas no interior dos papéis “Digital” e “Revestido” “fecha” os poros e ajuda a evitar a penetração de líquidos. Já a presença de fibras com menor colapsamento do lume, provenientes das fibras de coníferas obtidas por processo mecânico, explicam a difusão da tinta preferencialmente nestas estruturas, observada nas imagens obtidas por estereomicroscópio, pela deposição da gota de tinta.

A interconexão entre os poros pode ser estimada pelo valor de tortuosidade. Na porosimetria por intrusão de mercúrio, a tortuosidade é a razão entre a distância real percorrida entre os poros pela mínima distância linear ou distância Euclidiana (Wu et al., 2006). A tortuosidade caracteriza a eficiência de difusão dos fluidos através de um material poroso.

Os resultados da intrusão de mercúrio mostram que a tortuosidade para a amostra “Jornal” é a maior (382,6815) e a amostra “Digital” possui o menor valor (2,1023). Isto significa que o mercúrio percorre uma distância maior na amostra “Jornal” para preencher os poros. Na intrusão de mercúrio, somente os poros interconectados são analisados e, portanto, um maior valor de tortuosidade indica que esta amostra possui maior conexão entre os poros. Este fato é confirmado se observarmos as imagens por microtomografia, onde o lume das fibras não apresenta colapso, nem mesmo entre as intersecções de fibras. A maior interconexão entre os poros auxilia na alta capacidade de absorção do papel “Jornal”.

Diferentemente do papel “Jornal”, o papel “Digital” é o que apresenta menor conexão entre os poros e, mesmo o lume das fibras existente e ainda, de certa forma,

preservado, apresentam colapso na intersecção de fibras, o que cria poros isolados e que não são detectados pela intrusão de mercúrio.

A amostra “Glassine” apresenta uma tortuosidade de 18,3872, indicando certa conexão entre os poros, maior do que seria esperado pela imagem em microtomografia apresentada. Porém, analisando toda a série de imagens por microtomografia, é possível visualizar estas conexões. O valor de tortuosidade, portanto, é um bom indicativo da conexão entre os poros do papel.

A maior interconexão entre os poros contribui para a difusão da tinta e o seu rápido espalhamento, o que para a impressão *inkjet* não é desejável.

A relação entre a permeabilidade e a viscosidade com a absorção de líquidos pode ser descrita pela Lei de Darcy (ou número Da), que relaciona o fluxo de um fluido por unidade de área, q/A (m/s), que passa através do papel com a diferença de pressão, considerando o fluxo laminar e para fluidos incompressíveis, segundo a eq. 2.12:

$$\frac{q}{A} = K \frac{\Delta p}{\eta \cdot Z} \quad (4.3)$$

Onde K é a constante de permeabilidade específica dada pela eq. 2.14 e Z é a espessura do papel. A constante de permeabilidade é dada por:

$$K = \kappa \frac{\varepsilon^3}{S^2(1-\varepsilon)^2} \quad (4.4)$$

Onde ε é a porosidade do meio, S é a área superficial por unidade de volume e κ é a constante de Kozeny que, segundo Carman, é função de um fator de forma adimensional e a tortuosidade.

Assim, quanto maior a viscosidade do líquido, menor a penetração e, quanto maior a porosidade, maior a penetração. Mas a equação também é função de ΔP que, no caso de líquidos em sólidos, é a pressão de capilaridade que, por sua vez, é função do poro e da sua geometria. Além disso, a equação também é função da porosidade

que e da tortuosidade do meio. Em papéis colados, há ainda de se considerar o fator de interação química dentro dos poros, o que também afeta a capilaridade.

Assim, o cálculo do fluxo de um líquido que penetra no papel não é tarefa fácil, já que tem que considerar todos os fatores discutidos até aqui, de distribuição porosidade, tortuosidade e interações químicas, além da dificuldade em se estabelecer o real valor numérico destas propriedades, baseados nos métodos de ensaio existentes.

Migração ao longo da superfície das fibras

As fibras não são constituídas apenas por celulose. O processo de polpação, branqueamento e adições subsequentes de aditivos tornam as superfícies mais suscetíveis ou não à penetração de água.

Em relação aos constituintes presentes na fibra em maior quantidade: celulose, hemicelulose e lignina, Wågberg (2009) faz referência a valores de energia superficial de filmes formados com celulose e lignina. A celulose apresenta valor de $68,7 \text{ mNm/m}^2$ para a energia superficial total, sendo $25,5 \text{ mNm/m}^2$ de componente de dispersão. A lignina de fibras curtas apresenta energia de $43,5 \text{ mNm/m}^2$ (componente de dispersão) e $10,9 \text{ mNm/m}^2$ (componente polar, com água como líquido). Estes valores mostram que a componente polar para a lignina é consideravelmente menor que para a celulose, o que significa que líquidos polares (como a água) irão “molhar” mais facilmente a celulose.

Estes resultados mostram que há diferenças na superfície das fibras, dependendo do processo de polpação em que foram submetidas, sendo que no processo mecânico, a lignina deve estar mais presente na superfície e, portanto, devem ser mais “repelentes” à água. No entanto, deve-se considerar que as fibras passam por outros processos antes da fabricação do papel, como o refino, por exemplo, que pode alterar a morfologia das fibras, expondo outras partes da parede celular, o branqueamento, que altera a estrutura da lignina residual e a introdução de outros aditivos, como os de colagem. A colagem pode afetar a migração, pela criação de

uma superfície hidrofóbica, mesmo que os agentes de colagem não estejam uniformemente distribuídos na superfície das fibras.

A migração da tinta é o mecanismo que explica a absorção de tinta pelo papel “Glassine”. Este papel apresenta uma superfície bastante fechada e com poucos poros. A penetração de tinta, neste caso, ocorre por difusão nas fibras da superfície do papel, até que a tinta atinge os poros internos maiores e penetra no papel.

Segundo Hoyland (1978)³ apud Lyne (2002), o líquido penetra papéis densos e com colagem mais por difusão que por penetração capilar. Para papéis densos, a difusão pode ser controlada pela espessura do papel. Quando o líquido consegue atingir a fibra, ocorre também a absorção de água pela parede da fibra, o que causa o seu inchamento e aumenta a espessura do papel pela quebra das ligações por ponte de hidrogênio entre as fibras (Stor-Pellinen et al., 2002).

A segunda lei de Fick descreve a mudança em concentração de um líquido em difusão em um tempo t em qualquer ponto x na direção da difusão como uma função do coeficiente de difusão D_f :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_f \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (4.5)$$

Hoyland (1973)³ apud Lyne (2002) propõe a seguinte solução para a Lei de Fick:

$$\frac{\Delta Z}{\Delta Z_{\max}} = \frac{m_t - m_0}{m_{\infty} - m_0} = \frac{2}{Z_0} \left(\frac{Dt}{\pi} \right) \quad (4.6)$$

onde:

$\Delta Z / \Delta Z_{\max}$ é a mudança de espessura do papel quando um líquido aquoso se difunde pela parede das fibras em relação à máxima mudança de espessura na saturação da fibra;

m_0 , m_t , m_{∞} são a umidade absorvida nos tempos 0, t , e na saturação da fibra, respectivamente;

³ Hoyland, R.W., Howarth, P., Field, R., Fundamental parameters relating to performance of paper as a base of aqueous coating. In: Bolam, F., ed., The fundamental properties of paper related to its uses, London: Paper Board Ind. Fed., p. 464-510, 1976.

t é o tempo decorrido deste da introdução do líquido;
 Z_0 é a espessura inicial do papel.

Desta forma, o coeficiente de difusão D pode ser calculado mensurando-se a mudança na espessura do papel. Porém, em papel com certa porosidade, a suposição de que a penetração de tinta ocorre apenas por difusão pode ser errônea, levando a desconsiderar as reservas de líquido que podem existir dentro dos poros do papel.

No entanto, a difusão explica a absorção de tinta, relativamente acentuada, pelo papel “Glassine”, com uma velocidade menor que a apresentada por outros papéis.

Absorção e difusão dentro das fibras

Quando o líquido é capaz, finalmente, de atingir o interior das fibras, o caminho preferencial será pelo lume das fibras, se estes estiverem intactos. Das amostras analisadas, o papel “Jornal” é o melhor exemplo da difusão da tinta pelo lume, nos exemplos já discutidos na observação da evolução da gota de tinta na superfície dos papéis.

As imagens de microtomografia mostram que, com exceção da amostra “Glassine”, as demais amostras possuem lumes intactos, tornando-os caminhos de baixa resistência ao escoamento da tinta.

4.4 COMPARAÇÃO ENTRE AS PROPRIEDADES

Considera-se que o Capítulo 4 apresentado até aqui, onde cada propriedade foi caracterizada e os resultados dos ensaios foram discutidos e comparados com algumas referências, é a parte mais importante deste presente trabalho.

Do conhecimento corrente, ainda não foi publicado um conjunto assim detalhado sobre os ensaios e a caracterização das propriedades de papéis para impressão *inkjet*. Os trabalhos publicados consideram cada aspecto isoladamente.

Por isso, a partir dos resultados obtidos neste trabalho, pode-se não somente avaliar a influência de cada propriedade no espalhamento e absorção de tinta, mas também a relação existente entre as propriedades analisadas. Para isto, serão acrescentadas mais discussões onde algumas considerações comparativas entre as propriedades serão realizadas. Por exemplo, mostra-se no item 4.2.2.1 que a correlação (logarítmica) entre a rugosidade Bendtsen e a lisura PPS não é tão óbvia assim, e não é válida para toda a faixa de rugosidades de papéis existentes, devendo-se haver um cuidado na análise de valores quantitativos nos papéis com propriedades nos extremos, tais como papéis de alta lisura e alta rugosidade.

Outras propriedades serão comparadas, mas o objetivo não é apresentar uma correlação ou regressão numérica, ou ainda com senso estatístico, como já foi feito para outras propriedades de resistência de papel (Yasumura, 2004). Ao se comparar diferentes propriedades para diferentes papéis deseja-se ilustrar que: (a) se alguma relação é identificada, demonstra-se que uma delas já pode ajudar a inferir as demais propriedades; (b) se não se identifica uma relação, demonstra-se que são complementares e, para entender melhor as características do papel, as propriedades devem ser analisadas em conjunto.

4.4.1 COMPARAÇÃO ENTRE OS MÉTODOS UTILIZADOS

A comparação entre os métodos utilizados na determinação de cada propriedade foi realizada durante a apresentação dos resultados de cada método. No entanto, pode-se resumir que:

- Os métodos de rugosidade utilizados neste trabalho são complementares, pois analisam estruturas de dimensões distintas no papel, que possui uma superfície com característica multiescalar. Apesar disso, os métodos Bendtsen e Bekk, cuja correlação já foi discutida, não são capazes de identificar as estruturas presentes na superfície do papel e podem ser influenciados por uma permeância de ar pelo interior do papel. Já a perfilometria é capaz de quantificar a rugosidade da superfície em uma grande faixa de escalas porém, não é capaz de diferenciar estruturas menores como o revestimento. Neste caso, o MEV consegue

diferenciar as estruturas presentes e o efeito destes nos valores de rugosidade podem ser estimados qualitativamente. Assim, a perfilometria e a MEV são técnicas complementares na análise de rugosidade de papéis.

- Os métodos de porosidade tradicionais utilizados não foram capazes de fornecer informações sobre os poros no interior dos papéis e parecem ser mais influenciados pelos poros externos. A porosidade, a distribuição dos poros e a tortuosidade podem ser medidas pela intrusão de mercúrio. Porém, poros maiores não foram detectados por este método neste trabalho, e o método também não distingue as interconexões entre os poros. Neste caso, como análise visual sempre parece fornecer mais informações que os dados numéricos, a microtomografia mostra a localização dos poros, as suas interconexões, além da presença e localização de componentes como as cargas e contaminações. A microtomografia ilustra os dados numéricos obtidos pela perfilometria.
- Os métodos de análise química utilizados neste trabalho não podem ser comparados, pois são técnicas distintas. A espectroscopia por energia dispersiva (EDS) analisa os elementos presentes na amostra por comparação com um banco de dados existente. Assim, a técnica consegue detectar a presença de compostos por meio de seus elementos característicos, como o carbonato, mas não consegue separar os compostos orgânicos adicionados ao papel.
- Os métodos por microscopia, como foi visto na própria análise das fibras por microscopia óptica, podem ser úteis na identificação dos tipos de fibra presentes e na avaliação do estado destas fibras após o processo de obtenção da pasta celulósica e do papel. Como principais constituintes do papel, as fibras, suas características, e os processos produtivos pelos quais a fibra passa até sua conformação como papel influenciam as propriedades finais. Qualitativamente, pode-se verificar esta relação.

Figura 4.73 - Fibras do papel “Glassine” observadas por microscopia óptica e superfície do mesmo papel observada por microscopia eletrônica

4.4.2 COMPARAÇÃO ENTRE AS PROPRIEDADES

A comparação entre as propriedades deve ser realizada em função da sua capacidade em prever o comportamento da tinta de impressão em cada substrato (tipo de papel) escolhido. Desta forma, a comparação das propriedades será feita em função dos resultados obtidos de ângulo de contato.

Em impressão *inkjet*, as principais propriedades para uma boa qualidade são as relacionadas à tinta de impressão e as propriedades do papel. Em relação às propriedades da tinta, a principal delas é a tensão superficial, que pode ser controlada pela adição de surfactantes. O resultado da medição da tensão superficial da tinta de impressão mostrou que esta possui uma tensão superficial bem menor que o da água. Supondo que somente a tensão superficial possa prever o comportamento da tinta na superfície do papel, a tensão superficial dos diversos líquidos utilizados foi comparada com o ângulo de contato inicial (primeiro ângulo formado entre a superfície e a gota e captado pelo equipamento) e a relação é apresentada na Figura 4.74.

Figura 4.74 – Ângulos de contato iniciais em ordem crescente de tensão superficial

De modo geral, a água, com maior tensão superficial, apresenta maiores valores de ângulo de contato inicial para todos os papéis, mas o valor de ângulo de contato inicial da água no papel “Glassine” é menor para água que para o tricresilfosfato.

A viscosidade da tinta também poderia influenciar o ângulo de contato final. Pode-se então, verificar a distribuição dos dados utilizando uma relação de viscosidade e tensão superficial, que é equivalente à capilaridade C_a (eq. 2.9), considerando uma mesma velocidade de impacto da gota (Tabela 4.18). Assumiu-se um valor de viscosidade de 2 mPa.s para a tinta de impressão.

Tabela 4.18 – Propriedades dos líquidos utilizados na determinação dos ângulos de contato

Líquido	γ	Viscosidade (mPas) a 25°C	η/γ
Água	72,8	0,911	0,013
Etilenoglicol	48,0	17,645	0,368
Tricresilfosfato	40,9	73,987	1,809
Formamida	58,0	3,329	0,057
Diodometano	50,8	2,584	0,051
Tinta	46,1	2*	0,043

Obs.: Valor arbitrário para fins de comparação, baseado em Hudd (2010).

Reconstruindo o gráfico, em ordem decrescente de η/γ , tem-se:

Figura 4.75 – Ângulos de contato iniciais dos líquidos utilizados nos papéis analisados, em ordem decrescente de η/γ

Novamente, em ordem decrescente η/γ , os valores mostram-se dispersos, o que indica que não há uma correlação direta entre as características dos líquidos e o ângulo de contato inicial, ou seja, são necessários dados sobre o papel.

Em relação à rugosidade, os valores obtidos para rugosidade pelos métodos tradicionais de medição e os parâmetros de rugosidade obtidos pelo método por perfilometria serão comparados em relação a parâmetros obtidos no ensaio de ângulo de contato (Tabela 4.19).

Tabela 4.19 – Rugosidades obtidas pelos diferentes métodos

Amostra	Ra (5x) (μm)	Bendtsen (mL/min)	Bekk (s)
Glassine	1,53	21,1	3389,9
Revestido	1,98	21,7	332,7
Digital	4,07	189,3	37,2
Reciclado	5,54	346,1	24,8
Jornal	3,56	126,5	62,9

Os resultados de rugosidade serão comparados com os resultados e R_{max}/R_{ini} obtidos na determinação de ângulo de contato (Tabela 4.20). Foram considerados nesta comparação os três líquidos mais utilizados nos ensaios de ângulo de contato: água, etilenoglicol e diodometano e a tinta.

Tabela 4.20 – Valores de R_{max}/R_{ini} para os líquidos considerados

Amostra	Tinta	Água	Etilenoglicol	Diodometano
Glassine	1,220	1,088	1,262	1,011
Revestido	1,246	1,286	1,138	0,988
Digital	1,056	1,033	1,152	0,933
Reciclado	1,298	1,042	1,310	0,935
Jornal	0,381	0,887	1,150	0,909

Para verificar a relação entre a rugosidade e R_{max}/R_{ini} , os valores de rugosidade foram plotados em ordem crescente de R_{max}/R_{ini} (Figura 4.76).

Figura 4.76 – Rugosidade por valor crescente de R_{max}/R_{ini}

Pelos gráficos apresentados na Figura 4.76, há uma correlação entre as rugosidades por R_a em baixo aumento e a rugosidade Bendtsen. No entanto, deve-se lembrar que a rugosidade Bendtsen não é capaz de verificar a existência das microrrugosidades e o método não distingue a diferença de superfícies entre o papel “Glassine” e o “Revestido”.

Há uma correlação entre as amostras “Jornal”, “Digital” e “Reciclado” que, para os líquidos água, etilenoglicol e tinta apresentam-se nesta ordem em valores de R_{max}/R_{ini} crescentes. Ou seja, para estes líquidos e estas amostras, quanto maior a rugosidade, maior R_{max}/R_{ini} . Porém, o mesmo não ocorre para o diodometano com estas mesmas amostras, nem para os papéis “Glassine” e “Revestido” para nenhum dos líquidos. Gráficos similares foram construídos para a rugosidade em relação ao ângulo de contato final obtido (após 20 s) e nenhuma correlação foi encontrada (Figura 4.77).

Tabela 4.21 – Valores de θ_{final} (graus) para os líquidos considerados

Amostra	Tinta	Água	Etilenoglicol
Glassine	26,2	36,5	17,6
Revestido	49,9	61,0	51,0
Digital	79,2	107,2	55,4
Reciclado	43,2	107,2	27,7
Jornal	0,0	0,0	30,4

Obs.: o ângulo de contato do diodometano após 20 s é nulo.

Figura 4.77– Rugosidade por valor crescente de θ_{final}

Portanto, a rugosidade por si não explica o espalhamento da gota de tinta na superfície dos papéis estudados.

A mesma comparação foi realizada para a porosidade, utilizando os valores de permeância ao ar e porosidade por intrusão de mercúrio (Tabela 4.22 e Figuras 4.78 e 4.79).

Tabela 4.22 – Permeâncias obtidas pelos diferentes métodos

Amostra	Permeância ao ar ($\mu\text{m}/\text{Pa.s}$)	Porosidade (%)
Glassine	0,01	21,1
Revestido	0,76	21,7
Digital	8,44	37,79
Reciclado	5,6	37,21
Jornal	6,79	37,79

(A) Água

(B) Etilenoglicol

(C) Diodometano

(D) Tinta

Figura 4.78 – Porosidade por valor crescente de R_{max}/R_{ini}

(A) Água

(B) Etilenoglicol

(D) Tinta

Figura 4.79 – Porosidade por valor crescente de θ_{final}

Gráficos similares foram construídos para a porosidade em relação ao ângulo de contato final obtido (após 20 s) e nenhuma correlação foi encontrada.

Os valores de permeância ao ar e porosidade não se correlacionam para a amostra “Digital”, e a permeância subestima a porosidade do papel reciclado. Porém, para os líquidos padrões considerados: água, etilenoglicol e dióxido de metano classificam os papéis da mesma forma, com o valor de R_{max}/R_{ini} crescendo à medida que a porosidade diminui. A exceção, é claro, é para a tinta. Portanto, se os ensaios de ângulo de contato fossem realizados somente com os líquidos padrões, haveria uma correlação total, e poder-se-ia dizer que o espalhamento da tinta é função da porosidade. Porém, este comportamento não ocorre para a tinta, levando a crer que outras propriedades podem interferir na interação entre a tinta e o papel.

Conclui-se que a compreensão das influências das propriedades do papel no espalhamento e absorção de tinta e líquidos em geral só é possível quando as propriedades são analisadas em conjunto.

5 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

As características das amostras analisadas neste trabalho permitem avaliar qual, dos papéis analisados, seria o mais adequado à uma impressão por jato de tinta com uma boa qualidade. Como já discutido, a superfície ideal para uma impressão por jato de tinta é aquela que impede que a gota de tinta se espalhe mas, ao mesmo tempo, que absorva a gota rapidamente para que o corante (ou pigmento) possa ser imobilizado. No entanto, a absorção não pode ser tão rápida que permita que a tinta atravesse o papel ou se espalhe de uma maneira que cause baixa densidade óptica ou má definição de bordas.

Desta maneira, como visto neste trabalho, o papel ideal para impressão por jato de tinta dentre os tipos de papéis analisados é o papel “Digital”, pois apresenta superfície rugosa que impede o espalhamento da tinta sem afetar profundamente a resolução de borda da impressão e uma porosidade adequada, que permite a absorção e ancoragem da tinta, sem que ocorra grande espalhamento, o que afetaria a qualidade da impressão. Estas características e a presença de colagem verificada pelo alto valor de ângulo de contato encontrado para a gota de tinta no papel “Digital”, faz com que a qualidade de impressão neste papel observada pelas micrografias dos pontos impressos e pela densidade óptica seja a melhor encontrada.

Em relação à caracterização das propriedades dos papéis para impressão por jato de tinta, por técnicas tradicionais e técnicas avançadas, esta foi realizada por diversas técnicas a fim de verificar as possíveis correlações existentes entre estas técnicas e as propriedades, em função da sua importância no espalhamento e absorção de tinta.

As técnicas tradicionais de medição de rugosidade e porosidade são úteis na caracterização geral, mas não conseguem explicar completamente a diferença entre as absorções de tinta pelos papéis. As análises quantitativa e qualitativa pelas técnicas avançadas em relação às técnicas tradicionais não possuem uma

correspondência direta, o que mostra que devem ser consideradas técnicas complementares.

As próprias propriedades não são correlacionadas, o que indica que estas devem ser consideradas em conjunto quando se deseja compreender o porquê das diferenças dos papéis em relação à impressão por jato de tinta, ou seja, ao se analisar o papel como substrato em impressão *inkjet*, as propriedades devem ser consideradas simultaneamente e situação ideal é de que a tinta apresente baixo espalhamento e rápida, mas controlada, penetração de tinta. Para que isto ocorra, as propriedades do papel consideradas devem ser controladas.

Quanto mais rugosa a superfície, maior o ângulo de contato medido (também descrito pela equação de Wenzel) e, portanto, menor o espalhamento. Além disso, a maior rugosidade contribui com a resistência ao movimento do líquido pela criação de barreiras potenciais devido à característica topográfica da superfície, por exemplo, pela maior presença de picos.

As diferentes escalas de rugosidade terão atuações diferentes no espalhamento dos líquidos. Desta maneira, os métodos de determinação de rugosidade devem ser capazes de identificar a topografia da superfície em diferentes escalas. Por isso, foram testados diferentes técnicas avançadas de medição, tais como a perfilometria óptica e a AFM.

Para a porosidade, a situação ideal para a impressão *inkjet* é a penetração rápida, mas sem a difusão da tinta pelos canais dos poros, pela superfície, ou pelo interior das fibras. Para uma rápida penetração de líquido, os poros da superfície devem ser relativamente grandes. Poros fechados impedem a penetração de líquidos, como pode ser visualizado nas amostras “Glassine” e “Revestido”. Em relação aos poros internos, estes devem ser capazes de atuarem como um reservatório de tinta, ancorando-a, porém as interconexões entre estes poros devem ser minimizadas.

Os compostos químicos presentes na superfície da fibra, que ocorrem naturalmente, como a lignina e os adicionados ao papel, como os aditivos de colagem, completam

a formulação de papel para impressão por jato de tinta, criando pontos hidrofóbicos na superfície das fibras e impedindo a penetração por difusão.

Além de possibilitar a avaliação das propriedades dos papéis voltados para impressão por jato de tinta, este trabalho permitiu a análise dos métodos de caracterização em si e a comparação entre os métodos mais utilizados na análise de superfície de papéis. Neste sentido, o Quadro 5.1 apresenta, de forma resumida, as principais conclusões obtidas na análise dos métodos de caracterização utilizados neste trabalho, considerando seu uso para análise de papéis voltados à impressão.

Técnica	Prós	Contras
AFM	<ul style="list-style-type: none"> - Técnica de altíssima resolução - Não necessita preparação prévia da amostra 	<ul style="list-style-type: none"> - Não permite analisar papéis com estruturas com altura maior de 5 μm e, portanto, não é útil na análise de papéis sem revestimento - Tempo de análise (demorado)
Análise de fibras	<ul style="list-style-type: none"> - Rapidez e facilidade da análise - Permite obter informações sobre a natureza das fibras presentes em amostras de composição desconhecida 	<ul style="list-style-type: none"> - Não permite obter informações quantitativas sobre morfologia das fibras, nem sobre outros aditivos (cargas, colagem, etc.) presentes no papel.
Rugosidade Bendtsen	<ul style="list-style-type: none"> - Rapidez e facilidade da análise - Não há necessidade de preparação prévia da amostra - Fornece informações indiretas sobre a rugosidade geral do papel - Mais apropriada para amostras com maior rugosidade 	<ul style="list-style-type: none"> - Não fornece informações sobre detalhes da estrutura ou por quais estruturas a rugosidade é formada
Lisura Bekk	<ul style="list-style-type: none"> - Rapidez e facilidade da análise - Não há necessidade de preparação prévia da amostra - Fornece informações indiretas sobre a rugosidade geral do papel - Mais apropriada para amostras com menor rugosidade 	<ul style="list-style-type: none"> - Não fornece informações sobre detalhes da estrutura ou por quais estruturas a rugosidade é formada
Perfilometria óptica	<ul style="list-style-type: none"> - Rapidez e facilidade da análise - Não há necessidade de preparação prévia da amostra - Permite análise de materiais com diversos níveis de rugosidade - Permite visualização das estruturas responsáveis pela macrorrugosidade - Alta resolução 	<ul style="list-style-type: none"> - A quantidade de parâmetros de controle de rugosidade torna difícil a tarefa de escolha dos melhores parâmetros para cada caso

(continua)

(continuação)

Técnica	Prós	Contras
MEV (FEG)	<ul style="list-style-type: none"> - Altíssima resolução - Permite a visualização das estruturas responsáveis pela microrrugosidade - Permite a visualização de canais e poros abertos na superfície 	<ul style="list-style-type: none"> - Necessita preparação prévia da amostra - Mau ajuste de energia do feixe de elétrons pode causar alterações das fibras presentes na superfície
Volume específico	<ul style="list-style-type: none"> - Rapidez e facilidade da análise - Não há necessidade de preparação prévia da amostra 	<ul style="list-style-type: none"> - Não há correlação total com porosidade do papel
Permeância ao ar, Gurley	<ul style="list-style-type: none"> - Rapidez e facilidade da análise - Não há necessidade de preparação prévia da amostra 	<ul style="list-style-type: none"> - Não há correlação com porosidade, pois é influenciada pelo tratamento que a superfície recebe (calandragem) - Não há correlação com absorção de líquidos
Intrusão de mercúrio	<ul style="list-style-type: none"> - Fornece informações sobre a distribuição dos poros no volume interno dos papéis 	<ul style="list-style-type: none"> - Técnica um pouco mais trabalhosa e demorada - Se não for realizada com critério, pode apresentar dados incorretos sobre a real distribuição dos poros - Poros acessíveis somente por poros menores que ele, não são computados. Dependendo da quantidade destes poros, a real porosidade pode ser subestimada
Microtomografia	<ul style="list-style-type: none"> - Fornece imagens de todo o interior do papel, permitindo a visualização de toda a estrutura, inclusive dos poros não acessíveis pela intrusão de mercúrio, sem a necessidade de corte da amostra - Pode fornecer visualizações em 3D - Pela análise das imagens obtidas, é possível calcular a real porosidade do papel 	<ul style="list-style-type: none"> - Técnica ainda de alto custo e de análise demorada
Ângulo de contato	<ul style="list-style-type: none"> - Rapidez e facilidade da análise - Não há necessidade de preparação prévia da amostra - Fornece informações sobre a capacidade de absorção e de adesão de líquidos na superfície dos papéis, principalmente os papéis revestidos ou com colagem 	<ul style="list-style-type: none"> - Não é adequado para cálculo de energia de superfície de papéis com alta absorção - Dificuldade de reprodutibilidade

(continua)

(continuação)

Técnica	Prós	Contras
EDS	<ul style="list-style-type: none"> - É realizada no mesmo equipamento de MEV - Permite a identificação dos elementos presentes na superfície do papel 	<ul style="list-style-type: none"> - Por identificar somente os elementos químicos, é especialmente útil na identificação de contaminantes inorgânicos e metais e, por isso, é capaz de identificar somente o tipo de carga existente, quando pertinente, mas não identifica a presença de outros aditivos como amido, AKD ou ASA
Raman	<ul style="list-style-type: none"> - Não necessita de preparação da superfície, no caso de amostras que não apresentem fluorescência - Análise rápida e não destrutiva 	<ul style="list-style-type: none"> - Necessita conhecimento prévio de padrões espectrais dos compostos investigados - Não pode ser usada para papéis que apresentem alta fluorescência, o que dificulta a identificação dos compostos presentes

Quadro 5.1 - Principais conclusões obtidas na análise dos métodos de caracterização

Finalizando, as principais contribuições deste trabalho são:

- Caracterização das propriedades mais importantes para impressão por jato de tinta, desde o momento em que a gota atinge a superfície até a sua total absorção;
- Identificação dos limites de cada técnica de caracterização no entendimento do espalhamento e absorção de líquidos pelo papel;
- Análise e comparação dos métodos de caracterização de superfície de papéis e a sua correlação;
- Identificação da aplicabilidade das técnicas recentes de análise de superfície de papéis por imagem e a sua correlação com técnicas tradicionais.

Afirma-se aqui que os conhecimentos prospectivos de diversas técnicas avançadas para estudo de meso, micro e nanoestruturas de papel encontram-se em fase inicial, como visto em Ander et al. (2011) e o presente trabalho encontra-se no mesmo estágio mundial. Entretanto, a prospecção profunda das aplicações destas técnicas avançadas ainda não tinha sido aplicada para papéis voltados à impressão por jato de tinta.

TRABALHOS FUTUROS

Por meio dos ensaios e análises realizados neste trabalho, pode-se verificar a necessidade de maiores aprofundamentos em alguns assuntos:

- A superfície dos papéis é composta de pontos hidrofílicos, devido às fibras, e hidrofóbicos, seja pela presença de compostos adicionados ao papel, ou pela presença de compostos naturalmente hidrofóbicos. Assim, justifica-se o aprofundamento da interpretação dos ângulos de contato segundo as teorias de Wenzel e Cassie, ou seja, pelas equações termodinâmicas para as energias livres de superfície, e segundo a teoria de Gao e McCarthy (2007 e 2009a), ou seja, pela cinética da linha de contato tripla.
- A tortuosidade, obtida na porosimetria por intrusão de mercúrio, foi utilizada na análise das interconexões existentes entre os poros do papel. Mas há ainda a necessidade de interpretação dos limites de cálculo das tortuosidades obtida por este método, por meio das imagens por MEV obtidas neste trabalho e por outros métodos.
- Como visto, o papel é uma estrutura multiescalar e, portanto, uma proposta de estudo é desenvolver técnicas de abordagem multiescala para, a partir de informações de micro e nano estruturas, interpretar a rugosidade e desvios de previsão de impressão por jato de tinta.
- Em relação à tinta, deve-se, considerar uma viscosidade e uma tensão superficial de tal maneira que haja um espalhamento controlado e a melhor absorção possível, o que pode ser controlado pela adição de surfactantes, que alteram a tensão superficial da tinta de impressão e a sua interação molecular com a superfície do papel, o que deverá ser realizado em outro trabalho independente.

REFERÊNCIAS

AGARWAL, U.P.; ATALLA, R.H.; Raman spectroscopy. In: CONNERS, T.E.; BANERJEE, S. (Ed.). **Surface analysis of paper**, Boca Raton, FL: CRC Press, 1995. p.152-181.

ALLEM, R. Characterization of paper coatings by scanning electron microscopy and image analysis. **J. Pulp and Paper Sci.**, v.24, n.10, p.329-336, 1998.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM F 1174-01**: Standard practice for using a personal computer printer as a test instrument. West Conshohocken, USA, 2001.

ANDER, P.; BAUER, W.; HEINEMANN, S.; KALLIO, P.; PASSAS, R.; TREIMANIS, A. (Eds). **Fine Structure of Papermaking Fibers**, Brussels, Belgium, ISBN: 978-91-576-9007-4, 2011.

_____. **ASTM D7305-08**: Standard Test Method for Reflection Density of Printed Matter. West Conshohocken, USA, 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM-ISO 534**: Papel e cartão - determinação da espessura, densidade e volume específico. Rio de Janeiro, 2006.

_____. **NBR NM-ISO 535**: Papel e cartão - determinação da capacidade de absorção de água - método de Cobb. Rio de Janeiro, versão corrigida, 2011.

_____. **NBR NM-ISO 536**: Papel e cartão - determinação da gramatura. Rio de Janeiro, versão corrigida, 2002.

_____. **NBR NM-ISO 8791-2**: Papel e cartão - determinação da aspereza ou lisura (método de fuga de ar) - parte 2: método de Bendtsen. Rio de Janeiro, 2001.

_____. **NBR 14255**: Papel e cartão - determinação da permeância ao ar - método Bendtsen. Rio de Janeiro, 2002.

_____. **NBR 14132**:1998: Papel, cartão e pasta celulósica - análise da composição fibrosa - método de ensaio com o corante Graff "C", 1998.

_____. **NBR 14934**: Tecnologia gráfica - terminologia das artes gráficas - parte 1: termos fundamentais. Rio de Janeiro, 2003.

_____. **NBR 15755**: Papel e cartão reciclados - conteúdo de fibras recicladas - especificação. Rio de Janeiro, 2009.

AURENTY, P.M.; DEBEAUD, R. **Kodak Polychrome Graphics LLC. Method of controlling image resolution on a substrate using an autophobic fluid**. US 6,532,871 B1, USA, 18 mar. 2003.

BARROTI, S.L.B.; BERGAMAN, S. Propriedades do papel e ensaios para sua avaliação. In: PHILIPP, P.; D'ALMEIDA, M.L.O. (Eds.). **Celulose e papel. Tecnologia de fabricação do papel**. 2.ed. São Paulo: IPT/SENAI, 1988a. v.2, p.819-842. (IPT – Publicação, 1777).

BARROTI, S.L.B.; BERGAMAN, S. Tipos de papel. In: PHILIPP, P.; D'ALMEIDA, M.L.O. (Eds.). **Celulose e papel. Tecnologia de fabricação do papel**. 2.ed. São Paulo: IPT/SENAI, 1988b. v.2, p.842-855. (IPT – Publicação, 1777).

BARTELL, F.E.; SHEPARD, J.W. Surface roughness as related to hysteresis of contact angles. 1. The system paraffin-water-air. **Journal of Physical Chemistry**, v.57, n.2, p.211-215, 1953.

BICHARD, W. The inter-relationship among air-leak roughness/smoothness methods: a Canadian newsprint study. **Pulp & Paper Canada**, v.93, n.6, p.43-48, 1992.

BIERMANN, C.J. **Handbook of pulping and papermaking**. San Diego: Academic Press, 1996. p.34.

BLIESNER, W.C. **A study of the porous structure of fibrous sheets using permeability techniques**. 1963. Tese (Doutorado) - Lawrence College, Appleton, Wisconsin, USA, 1963.

BLOCH, J.F.; ROSCOAT, S.R.d.; MERCIER, C.; VERNHES, P.; PINEAUX, B.; BLAYO, A.; MANGIN, P.. Influence of paper structure on printability: characterization of paper using X-Ray synchrotron microtomography. In: INTERNATIONAL

CONFERENCE ON DIGITAL PRINTING TECHNOLOGIES, NIP22. **Anais...** Denver, Colorado, 2006. p.449-453.

BORMASHENKO, E. Wetting transitions on biomimetic surfaces. **Philosophical Transactions of the Royal Society A**, v.368, p.4695-4711, 2010.

BOUSSU, K.; VAN DER BRUGGEN, B.; VOLODIN, A.; SNAUWAERT, J.; VAN HAESSENDONCK, C.; VANDECASTEELE, C. Roughness and hydrophobicity studies of nanofiltration membranes using different modes of AFM. **J. Colloid Interface Sci.**, v.286, p.632-638, 2005.

BRISTOW, A. The surface of paper. In: EK, M.; GELLERSTEDT, G.; HENRIKSSON, G. (Eds.). **Pulp and paper chemistry and technology**. Berlin: Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, 2009. v.4: Paper products physics and technology, p.211-214.

CARVALHO, A.C.P. História da tomografia computadorizada. **Rev. Imagem**, v.29, n.2, p.61-66, 2007.

CASSIE, A.B.D. IV. Permeability to water and water vapour of textiles and other fibrous materials. **Discuss. Faraday Soc.**, v.3, n.11, p.239-243, 1948.

CHEN, S.P.; TANAKA, H. Surface analysis of paper containing polymer additives by X-ray photoelectron spectroscopy I: Application to paper containing dry strength additives. **J. Wood Science**, v.44, n.4, p.303-309, 1998.

CHINGA, G.; JOHNSEN, P.O.; DOUGHERTY, R.; BERLI, E.L.; WALTER, J. Quantification of the 3D Microstructure of SC Surfaces. **Journal of Microscopy**, Oxford, v.227, n.3, p.254-265, 2007.

CLARKE, A.; BLAKE, T.D.; CARRUTHERS, K.; WOODWARD, A. Spreading and imbibition of liquid droplets on porous surfaces. **Langmuir**, v.18, p.2980-2984, 2002.
CONROY, M.; ARMSTRONG, J. A comparison of surface metrology techniques. **Journal of Physics: Conference Series**, v.13, p 458-465, 2005.

CORREIA, N.T.; RAMOS, J.J.M.; SARAMAGO, B.J.V.; CALADO, J.C.G. Estimation of surface tension of a solid: application to a liquid crystalline polymer. **J. Colloid Interface Sci.**, v.189, p.361-369, 1997.

COURARD, L.; MICHEL, F.; MARTIN, M. The evaluation of the surface free energy of liquids and solids in concrete technology. **Construction and Building Materials**, v.25, p.260-266, 2011.

D'ALMEIDA, M.L.O. Composição química dos materiais lignocelulósicos. In: PHILIPP, P.; D'ALMEIDA, M.L.O. (Eds.). **Celulose e papel. Tecnologia de fabricação de pasta celulósica**. 2.ed. São Paulo: IPT/SENAI, 1988. v.1, p.45-106. (IPT – Publicação, 1777).

DANIEL, R.C.; BERG, J.C. Spreading on and penetration into thin, permeable print media: Application to ink-jet printing. **Adv. Colloid and Interf. Sci.**, v.123-126, p.439-469, 2006.

DAVIS, S.H.; HOCKING, L.M. Spreading and imbibition of viscous liquid on a porous base. **Physics of Fluids**, v.11, n.1, p.48-57, 1999.

DAVIS, S.H.; HOCKING, L.M. Spreading and imbibition of viscous liquid on a porous base. II. **Physics of Fluids**, v.12, n.7, p.1646-1655, 2000.

DESIE, G.; ALLAMAN, S.; LIEVENS, O.; ANTHONISSEN, K.; SOUCEMARIANADIN, A. Influence of substrate properties in drop on demanda printing. In: IS&T - IMAGE SCIENCE AND TECHNOLOGY, NIP18: 2002 INTERNATIONAL CONFERENCE ON DIGITAL PRINTING TECHNOLOGIES, San Diego, USA. **Anais...** p.360-365, 2002.

DESIE, G.; PASCUAL, O.; PATAKI, T.; ALMEIDA, P.; MERTENS, P.; ALLAMAN, S.; SOUCEMARIANADIN, A. Imbibition of dye and pigment-based aqueous inks into porous substrates. In: IS&T - IMAGE SCIENCE AND TECHNOLOGY, NIP19: 2003 INTERNATIONAL CONFERENCE ON DIGITAL PRINTING TECHNOLOGIES, New Orleans, USA. **Anais...** p.209-214, 2003.

ENOMAE, T.; IVUTIN, D.; ISOGAI, A. Relationship between initial absorption behaviour of ink-jet inks and three-dimensional distribution of the fixed inks in paper, In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON DIGITAL PRINTING TECHNOLOGIES, NIP20, Salt Lake City, Utah, USA. **Anais...** p.940-945, 2004.

ERONEN, P.; OSTERBERG, M.; JAASKELAINEN, A.S. Effect of alkaline treatment on cellulose supramolecular structure studied with combined confocal Raman spectroscopy and atomic force microscopy. **Cellulose**, v.16, n.2, p.167-178, 2009.

EXTRAND, C.W. Contact angles and hysteresis on surfaces with chemically heterogeneous islands. **Langmuir**, v.19, p.3793-3796, 2003.

FARDIM, P.; DURÁN, N. Modification of fibre surfaces during pulping and refining as analysed by SEM, XPS and ToF-SIMS. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v.223, n.1-3, p.263-276, 2003.

FARDIM, P.; GUSTAFSSON, J.; VON SCHOULTZ, S.; PELTONEN, J.; HOLMBOM, B. Extractives on fiber surfaces investigated by XPS, Tof-SIMS and AFM. **Colloids And Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v.255, n.1-3, p.91-103, 2005.

FARDIM, P.; HOLMBOM, B. Tof-SIMS Imaging: A valuable chemical microscopy technique for paper and paper coatings, In: CONFERENCE INFORMATION. INTERNATIONAL PAPER AND COATING CHEMISTRY SYMPOSIUM, 5, 2003. Montreal, **Applied Surface Science**, v.249, 1-4, p.393-407, 2005.

FARIA, D.L.A. Entenda o que é espectroscopia Raman. **Química Viva**, CRQ-IV, São Paulo, 2011. Disponível em: <http://crq4.org.br/sms/files/file/Espectroscopia_Raman_4.pdf>. Acesso em: 14 out. 2011.

FERREIRA, P.J.T.; MOUTINHO, I.M.T.; FIGUEIREDO, M.M.L. Influência da topografia do papel nos valores dos ângulos de contato. In: CONGRESSO IBEROAMERICANO DE INVESTIGACIÓN EN CELULOSA Y PAPEL, 5, 2008. Guadalajara, México. **Anais...** 2008.

FORSETH, T.; HELLE, T. Principles and application of a method for assessing detailed paper surface topography. In: ANNUAL MEETING OF THE TECHNICAL SECTION OF THE CANADIAN PULP AND PAPER ASSOCIATION, 82, 1996. Canadian Pulp and Paper Association (CPPA), Montreal. **Anais...** 1996.

FOWKES, F.M. Additivity of intermolecular forces at interfaces. I. Determination of the contribution to surface and interfacial tensions of dispersion forces in various liquids. **J. Phys. Chem.**, v.66, p.1863, 1963.

GAO, L.; MCCARTHY, T.J. How Wenzel and Cassie were wrong. **Langmuir**, v.23, p.3762-3765, 2007.

GAO, L.; MCCARTHY, T.J. An attempt to correct the faulty intuition perpetuated by the Wenzel and Cassie "laws". **Langmuir**, v.25, n.13, p.7249-7255, 2009a.

GAO, L.; MCCARTHY, T.J. Wetting 101. **Langmuir**, v.25, n.24, p.14105-14115, 2009b.

GENNES, P-G. Wetting: statics and dynamics. **Rev. Modern Phys.**, v.57, n.3, part I, p.827-863, 1985.

GENNES, P-G.; BROCHARD-WYART, F.; QUERE, D. **Capillarity and Wetting Phenomena Drops, Bubbles, Pearls, Waves**. Berlin: Springer-Verlag, 2004. 287p.

GIBBON, D.I.; SIMON, G.C.; CORNELIUS, R.C. New electron and light optical techniques for examining papermaking. **Tappi Journal**, v.72, n.10, p.87-91, 1989.

GINDL, M.; SINN, G.; GINDL, W.; REITERER, A.; TSCHEGG, S. A comparison of different methods to calculate the surface free energy of wood using contact angle measurements. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v.181, p.279-287, 2001.

GIRIFALCO, L.A.; GOOD, R.J. A theory for the estimation of surface and interfacial energies. I. Derivation and application to interfacial tension. **J. Phys. Chem.**, v.61, p.904, 1957.

GOEL, A.; TZANAKAKIS, M.; HUANG, S.; RAMASWAMY, S.; CHOI, D.; RAMARAO, B.V. Characterization of the three-dimensional structure of paper using X-ray microtomography. **Tappi Journal**, v.84, n.5, p.72-80, 2001.

GOUVEA, D. **Porosimetria ao mercúrio**. São Paulo, Departamento de Engenharia de Minas, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. Notas de aula do curso PMI-2201 - Técnicas de Caracterização de Materiais, 2004. Disponível em: <http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_7_Porosimetria_ao_Mercurio_PMI-2201.pdf>. Acesso em: 09 set. 2011.

GRATON, M.F.; CROTOGINO, R.H. The effects of z-direction moisture and temperature gradients in the calendering of newsprint. **Journal of Pulp and Paper Science**, v.14, n.4, p.82-90, 1988.

HASHEMI, S.J.; GOMES, V.G.; DOUGLAS, W.J.M. Permeability and specific surface of machine-formed paper. In: TAPPI INTERNATIONAL PAPER PHYSICS CONFERENCE, Niagara-on-the-lake, Canada, 1995. **Anais...** p.21-24.

HELLE, T.; JOHNSON, P.O. Using stereoscopic and SEM backscatter imaging for studying ink distribution details on paper and fiber surfaces. **J. Pulp and Paper Sci.**, v.20, n.7, p.189-192, 1994.

HOLMAN, R.K.; CIMA, M.J.; UHLAND, S.A.; SACHS, E. Spreading and infiltration of inkjet-printed polymer solution droplets on a porous substrate. **J. Colloid and Int. Sci.**, v.249, p.432-440, 2002.

HUDD, A. Inkjet Printing Technologies. In: MAGDASSI, S. **The chemistry of inkjet inks**. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2010. p.3-18.

HULTEN, A.H.; BASTA, J.; LARSSON, P.; ERNSTSSON, M. Comparison of different XPS methods for fiber surface analysis. **Holzforschung**, v.60, n.1, p.14-19, 2006.

ILIEV, S.D. Stick-slip behavior of the liquid drops on an inclined plane: A Numerical example. **Journal of Theoretical and Applied Mechanics**, v.30, n.4, p.24-35, 2000.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 5627**: Paper and board - Determination of smoothness (Bekk method). Geneva, Switzerland, 1995.

JÄRNSTRÖM, J.; GRANQVIST, B.; JÄRN, M.; TÅG, C-M.; ROSENHOLM, J.B. Alternative methods to evaluate the surface energy components of ink-jet paper, **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v.294, p.46-55, 2007.

JOHANSSON, L.S. Monitoring fibre surfaces with XPS in papermaking processes. In: CONFERENCE INFORMATION: WORKSHOP OF THE EUROPEAN-MICROBEAM-ANALYSIS-SOCIETY (EMAS), 7, 2001. Tampere, Finland, **Mikrochimica Acta**, v.138, n.3-4, p.217-223, 2002.

KANNANGARA, D.; ZHANG, H.; SHEN, W. Liquid-paper interactions during liquid drop impact and recoil on paper surfaces. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v.280, p.203-215, 2006.

KARPPINEN, T.; KASSAMAKOV, I.; HÆGGSTRÖM, E.; STOR-PELLINEN, J. Measuring paper wetting processes with laser transmission. **Meas. Sci. Technol.**, v.15, p.1223-1229, 2004.

KESKITALO, I. **The penetration profile of water-based inks into laboratory sheets made from bleached eucalypt kraft pulp**. 2000. 64p. Dissertação (Mestrado) - Chemical Engineering - Luleå University of Technology. Luleå, Sweden, 2000.

KETTLE, J.; LAMMINMÄKI, T.; GANE, P. A review of modified surfaces for high speed *inkjet* coating. **Surf. & Coating Tech.**, v.204, p.2103-2109, 2010.

KJELLGREN, H. **Influence of paper properties and polymer coatings on barrier properties of greaseproof paper**. 2007. 67p. Dissertação (Mestrado) - Faculty of Technology and Science, Chemical Engineering, Karlstad University. Karlstad, Sweden, 2007.

KOLJONEN, K. **Effect of surface properties of fibres on some paper properties of mechanical and chemical pulp**. Tese (Doutorado) - Helsinki University of Technology, Finland, 2004.

KONTTURI, E.J. **Surface chemistry of cellulose from natural fibres to model surfaces**. 2005. 145p. Tese (Doutorado) - Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven, Holland, 2005.

KOYUNCU, I.; BRANT, J.; LÜTTGE, A.; WIESNER, M.R. A comparison of vertical scanning interferometry (VSI) and atomic force microscopy (AFM) for characterizing membrane surface topography. **Journal of Membrane Science**, v.278, p.410-417, 2006.

KUMAR, G.; PRABHU, N. Review of non-reactive and reactive wetting of liquids on surfaces. **Advances in Colloid and Interface Science**, v.133, p.61-89, 2007.

KUVA, J.; VOUTILAINEN, M.; TIMONEN, J.; AALTONEN, I. **Tomographic imaging of 12 fracture samples selected from Olkiluoto deep drillholes**. Working Report 2010-38, Posiva Oy, Finland, 2010. Disponível em: <www.posiva.fi/files/1336/WR_2010-38.web.pdf>. Acesso em: 05 set. 2011.

LAN, X.; JIANG, X.; BLUNT, L.; XIAO, S. An adaptive system framework for surface characterisation. In: COMPUTING AND ENGINEERING ANNUAL RESEARCHERS' CONFERENCE, 2009. CEARC'09. University of Huddersfield, Huddersfield. **Anais...** p.142-146, 2009.

LASHOF, T.W.; MANDEL, J. Measurement of the smoothness of paper. **Tappi**, v.43, n.5, p.385-399, 1960.

LE, H.P. Progress and trends in ink-jet printing technology. **J. Imaging Science & Technology**, v.42, n.1, p.49-62, 1998.

LEE, H.-K.; JOYCE, M.K.; FLEMING, P.D.; CAMERON, J.H. Production of a single coated glossy *inkjet* paper using conventional coating and calendering methods. In: TAPPI COATING AND GRAPHIC ARTS CONFERENCE AND TRADE FAIR, Orlando, FL, USA. **Anais...** p.24, 2002.

LYNE, M.B. Wetting and penetration of liquids into paper. In: MARK, R.E.; HABEGER, C.C.J.; BORCH, J.; LYNE, M.B. **Handbook of physical testing of paper**. New York: Marcel Dekker. v.2, p.303-32, 2002.

MADGASSI, S. Ink requirements and formulations guidelines. In: MAGDASSI, S. **The chemistry of inkjet inks**. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2010. p.19-41.

MALISKA, A.M. **Microscopia eletrônica de varredura e microanálise**. UFSC, Santa Catarina, 2004. 97p. Apostila. Disponível em: <http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV_Apostila.pdf>. Acesso em: 01 ago. 2011.

MARKICEVIC, B.; NAVAZ, H.K. Primary and secondary infiltration of wetting liquid sessile droplet into porous medium. **Transp. Porous Med.**, v.85, p.953-974, 2010.

MARMUR, A. Soft contact: measurement and interpretation of contact angles. **Soft Matter**, v.2, p.12-17, 2006.

MILNE, A.J.B.; AMIRFAZLI, A. Autophilic effect: wetting of hydrophobic surfaces by surfactant solutions. **Langmuir**, v.26, n.7, p.4668-4674, 2010.

MODARESSI, H.; GARNIER, G. Mechanism of wetting and absorption of water droplets on sized paper: effects of chemical and physical heterogeneity. **Langmuir**, v.18, p.642-649, 2002.

MOHAMMAD, M.A.; SHARMA, R.; FABRICIUS, I.L.; PRASAD, M. Permeability prediction in chalks. In: AMERICAN ASSOCIATION OF PETROLEUM GEOLOGISTS - AAPG ANNUAL CONVENTION AND EXHIBITION, 2009, Denver, Colorado. **Resumos...** Denver: AAPG, 2009.

MORRISON, S. Technology review: Digital print and inks. **Coatings & Ink**, ed. Abril de 2005. Disponível online: www.specialchem4coatings.com/resources/articles/article.aspx. Acesso em 03 de junho de 2011.

MOUTINHO, I.; FIGUEIREDO, M.; FERREIRA, P.J. Influência dos agentes de colagem superficial na estrutura do papel. In: CONGRESO IBEROAMERICANO DE INVESTIGACIÓN EN CELULOSA Y PAPEL, 3, 2004. Córdoba, España, 2004. **Anais...**

MOUTINHO, I.; FIGUEIREDO, M.; FERREIRA, P.J. Efeito do tratamento de superfície do papel na qualidade de impressão. In: CONGRESO IBEROAMERICANO DE INVESTIGACIÓN EN CELULOSA Y PAPEL, 4, 2006. Santiago, Chile, 2006. **Anais...**

MYERS, D. **Surfaces, interfaces, and colloids: principles and applications**. 2.ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1999. 493 p.

NEUMANN, A.W.; GOOD, R.J.; HOPPE, C.J.; SEJPAL, M. An equation-of-state approach to determine surface tensions of low-energy solids from contact angles. **J. Colloid Interface Sci.**, v.49, p.291-304, 1974.

NEVES, J.M.; AGUIAR, F.P.; BATISTA, K.M.; D'ALMEIDA, M.L.O. Comparação entre os métodos de avaliação da absorção de fluídos em diferentes tipos de papéis. In: CONGRESO IBEROAMERICANO DE INVESTIGACIÓN EN CELULOSA Y PAPEL, 3, 2004. Córdoba, España, 2004. **Anais...**

NOSONOVSKY, M. On the range of applicability of the Wenzel and Cassie equations. **Langmuir**, v.23, p.9919-9920, 2007.

ÖNER, D.; McCARTHY, T.J. Ultrahydrophobic surfaces. Effects of topography length scales on wettability. **Langmuir**, v.16, p.7777-7782, 2000.

PANSHIN, A.J.; ZEEUW, C. **Textbook of wood technology**. 3.ed. New York: McGraw-Hill, 1970. v.1.

PARFITT, M.; VICKERMAN, J.C.; MITCHELL, R.; CARR, C.M.; INCE, N.; KNIGHT, P. Surface analysis of softened paper by time-of-flight secondary ion mass spectrometry (ToF-SIMS) and the Kawabata evaluation system. In: CONFERENCE INFORMATION. INTERNATIONAL CONFERENCE ON POLYMER FIBRES, 2, 2002. Manchester. **Journal of Materials Science**, v.38, n.10, p.2171-2177, 2003.

PARK, H.; KANG, S.W.; RYU, S. Wicking process of penetrants and inkjet inks on printing media. In: IS&T - IMAGE SCIENCE AND TECHNOLOGY, NIP23: 2007 INTERNATIONAL CONFERENCE ON DIGITAL PRINTING TECHNOLOGIES, Anchorage, USA. **Anais...** p.121-125, 2007.

PIRES, F.S.; KUAN, G.S.S.; BENAZZI, R.C.; BUGAJER, S. Preparação de massa, In: PHILIPP, P.; D'ALMEIDA, M.L.O. (Eds.). **Celulose e papel. Tecnologia de fabricação do papel**. 2.ed. São Paulo: IPT/SENAI, 1988. v.2, p.583-656. (IPT – Publicação, 1777).

POON C.Y.; BHUSHAN B. Comparison of surface roughness measurements by stylus profiler, AFM and non-contact optical profiler. **Wear**, v.190, p.76-88, 1995.

REIS JR, N.C.; GRIFFITHS, R.F.; SANTOS, J.M. Parametric study of liquid droplets impinging on porous surfaces. **Applied Mathematical Modelling**, v.32, p.341-361, 2008.

RESCH, P.; BAUER, W.; HIRN, U. Pore structure due to calendaring and its effects on ink setting behaviour - Review and novel findings. In: ADVANCED COATING FUNDAMENTALS SYMPOSIUM, 10, 2008. Montreal, Canada: Tappi Press, 2008. **Anais...**

ROEVER, E.W.F.; COSPER, D.R. Fibre rising and surface roughening in lightweight coated paper - An environmental scanning electron microscopy study, **Scanning**, v.18, n.7, p.500-507, 1996.

ROBERTS, J.C.; GARNER, D.N. The mechanism of alkyl ketene dimer sizing of paper, Part I. **Tappi Journal**, v.68, n.4, p.118-121, 1985.

ROBERTS, R.J.; SENDEN, T.J.; KNACKSTEDT, M.A.; LYNE, M.B. Spreading of aqueous liquids in unsized papers is by film flow. **J. Pulp and Paper Science**, v.29, p.123-130, 2003.

RUIJTER, M.J., CHARLOT, M., VOUE, M., DE CONINCK, J. Experimental evidence of several time scale in drop spreading. **Langmuir**, v.16, p.2363-2368, 2000.

RUTT, H.N.; NICOLA, J.H. Raman spectra of carbonates of calcite structure. **J. Phys. C: Solid State Phys.**, v.7, n.24, p.4522-4528, 1974.

SAMUELSON, E.J.; GREGERSEN, O.W.; HOUEN, P.J.; HELLE, T.; RAVEN, C.; SNIGIREV, A. Three-dimensional imaging of paper by use of synchrotron X-Ray Microtomography. **Journal of Pulp and Paper Science**, v.27, n.2, p.50-53, 2001.

SAMYN, P.; ERPS, J.V.; THIENPONT, H.; SCHOUKENS, G. Paper coatings with multi-scale roughness evaluated at different sampling sizes. **Applied Surface Science**, v.257, p.5613-5625, 2011.

SCOTT, W.; ABBOT, J.C. **Properties of paper: an introduction**. Atlanta: Tappi Press, 1995. p.15-39.

SEPPÄNEN, R. **On the internal sizing mechanisms of paper with AKD and ASA related to surface chemistry, wettability and friction**. 2007. 62p. Tese (Doutorado) - School of Chemical Science and Engineering, Department of Chemistry, Division of Surface Chemistry, Royal Institute of Technology - KTH, Stockholm, Sweden, 2007.

SHALEL-LEVANON, S.; MARMUR, A. Validity and accuracy in evaluating surface tension of solids by additive approaches. **J. Coll. Int. Sci.**, v.262, p.489-499, 2003; v.268, p.272, 2003.

SILVEIRA, G.; CONNERS, T.E. Energy dispersive X-Ray spectroscopic analysis. In: CONNERS, T.E.; BANERJEE, S. **Surface analysis of paper**. Boca Raton: CRC Press, 1995. Cap.9, p.182-205.

SMYTH, S. **Ten-years forecast of disruptive technologies in printing and publishing**. Surrey: Pira International, 2005. 211p.

SON, Y.; KIM, C.; YANG, D.H.; AHN, D.J. Spreading of an inkjet droplet on a solid surface with a controlled contact angle at low Weber and Reynolds numbers. **Langmuir**, v.24, p.2900-2907, 2008.

SPRYCHA, R. Printing: Interfacial aspects. In: SOMASUNDARAN, P. (Ed.). **Encyclopedia of surface and colloid science**. New York: Taylor & Francis, 2006. p.5128-5143.

STAROV, V.M. Surfactant solutions and porous substrates: spreading and imbibition, **Adv. Colloid and Int. Sci.**, v.111, p.3-27, 2004.

STAROV, V.M.; KOSTVINTSEV, S.R.; SOBOLEV, V.D.; VELARDE, M.G.; ZHDANOV, S.A. Spreading of liquid drops over dry porous layers: complete wetting case. **J. Coll. Int. Sci.**, v.252, p.397-408, 2002.

STOR-PELLINEN, J.; HÆGGSTRÖM, E.; KARPINEN, T.; LUUKKALA, M. Air-coupled ultrasonic transmission measurement through paper during wetting. **Meas. Sci. Technol.**, v.13, p.770-774, 2002.

STRÖM, G. Paper and printing. In: EK, M.; GELLERSTEDT, G.; HENRIKSSON, G. **Pulp and paper chemistry and technology**. Vol. 4: Paper products physics and technology. Berlin: Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, 2009. p.234 a 242.

SVANHOLM, E. **An experimental study of inkjet receptive coatings - Effects of poly(vinyl alcohol) and silica on printability**. Licentiate Thesis - Karlstads University, Karlstad, Sweden, 2004.

SVANHOLM, E. **Printability and ink-coating interactions in inkjet printing**. 2007. 48p. Tese (Doutorado) - Karlstad University, Faculty of Technology and Science, Karlstad, Sweden, 2007.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **Tappi T 538 om-08**: Roughness of paper and paperboard (Sheffield method). Norcross, USA, 2008.

TROPEA, C.; YARIN, A.; FOSS, J.F. (Eds.). **Handbook of experimental fluid dynamics**. New York: Springer, 2007.

UDUPA, G.; SINGAPERUMAL, M.; SIROHI, R.S.; KOTHIYAL, M.P. Characterization of surface topography by confocal microscopy: II. The micro and macro surface irregularities. **Meas. Sci. Technol.**, v.11, p.315-329, 2000.

VAN OSS, C.J. **Interfacial forces in aqueous media**. New York: Marcel Dekker, 2006.

VEECO METROLOGY GROUP, Wyko Surface profilers - Technical Reference Manual, version 2.2.1, Veeco Metrology Group, USA, 1999.

VELHO, J. A influência das propriedades das cargas minerais na porosidade interna de papéis de impressão e escrita. **O Papel**, v.70, n.4, p.64-74, 2009.

VERNHES, P.; BLOCH, J.F.; MERCIER, C.; BLAYO, A.; PINEAUX, B. Statistical analysis of paper surface microstructure: a multi-scale approach. **Applied Surface Sci.**, v.254, p.7431-7437, 2008a.

VERNHES, P.; DU ROSCOAT, S.R.; BLAYO, A.; PINEAUX, B.; THIBAUT, X.; BLOCH, J.F. Synchrotron X-Ray microtomography: a new tool to characterize the interaction between paper and toner. **Journal of Image Science and Technology**, v.52, n.1, p.010502-010502-6, 2008b.

VIKMAN, K.; SIPI, K. Applicability of FT-IR and Raman spectroscopic methods to the study of paper-ink interactions in digital prints. **Journal of Imaging Science and Technology**, v.47, n.2, p.139-148, 2003.

VON BAHR, M. **Wetting and capillary flow of surfactant solutions and inks**. 2003. 73p. Tese (Doutorado) - Lund University, Lund, Sweden, 2003.

VYÖRYKKÄ, J. **Confocal Raman microscopy in the analysis of coated and printed papers**. Tese (Doutorado) - Helsinki University of Technology, Finland, 2004.

WÅGBERG, L. Chemistry of the fibre surface. In: EK, M.; GELLERSTEDT, G.; HENRIKSSON, G. **Pulp and paper chemistry and technology**. Vol. 3: Paper chemistry and technology. Berlin: Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, 2009. p.65-91.

WÅGBERG, L.; WESTERLIND, C. **Spreading of droplets of different liquids on specially structured papers**. Sundsvall, Sweden: Mid Sweden University, 2000. 29p. (Report number: R-00-3, August 2000).

WÅGBERG, P.; JOHANSSON, P-A. Surface profilometry - A comparison between optical and mechanical sensing on printing papers. **Tappi Journal**, v.76, n.2, p.115-121, 1993.

WAKEHAM, W.A.; ASSAEL, M.J.; MARMUR, A.; CONINCK, J.D.; BLAKE, T.D.; THERON, S.A.; ZUSSMAN, E. Material properties: measurement and data. In: TROPEA, C.; YARIN, A.; FOSS, J.F. (Eds.). **Handbook of experimental fluid mechanics**. Berlin: Springer, 2007.

WALBAUM, H.H.; ZAK, H. Internal structure of paper and coatings in SEM cross-sections. **Tappi Journal**, v.59, n.3, p.102-105, 1976.

WENZEL, R.N. Resistance of solid surfaces to wetting by water. **Ind. and Eng. Chem.**, v.28, n.8, p.988, 1936.

WITEC WISSENSCHAFTLICHE INSTRUMENTE, Confocal Raman & AFM Imaging of Paper. Application note, WITec, Ulm, Germany, 2010.

WU, Y.S.; VAN VLIET, L.J.; FRIJLINK, H.W.; MAARSCHALK, K.v.d.V. The determination of relative path length as a measure for tortuosity in compacts using image analysis. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, v.8, p.433-440, 2006.

XU, R.; FLEMMING, P.D.; PEKAROVICOVA, A. The effect of ink jet paper roughness on print gloss. **J. Imaging Sci. Tech.**, v.49, n.6, p.660–666, 2005.

XU, X.; HU, H. Development of non-contact surface roughness measurement in last decades. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON MEASURING TECHNOLOGY AND MECHATRONICS AUTOMATION - ICMTMA, 2009. **Anais...** v.1, p.210-213, 2009.

YAMAUCHI, T.; MURAKAMI, K. Porosity and gas permeability. In: BORCH, J.; LYNE, M.B.; MARK, R.E.; HABEGER, C.C. Jr. (Eds.). **Handbook of physical testing of paper**. 2.ed. New York: Dekker, Marcel, 2002. v.2, p.267-302.

YANO, T.; OHTANI, H.; TSUGET, S. Determination of neutral sizing agents in paper by pyrolysis-gas chromatography. **Analyst**, v.117, p.849-852, 1992.

YASUMURA, P.K. **Avaliação de propriedades físicas de pastas celulósicas refinadas em moinho PFI**. 2004. Dissertação de mestrado – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

YAWS, C.L. **Chemical properties handbook**: physical, thermodynamic, environmental, transport, safety, and health related properties for organic and inorganic chemicals. New York: McGraw-Hill, 1999.

YU, A.S.O.; D'ALMEIDA, M.L.O.; FURLAN, W.; BRUNO, M.A.C.; AVO, M.R.; GUBITOSO, E.B.S.; ALMEIDA, C.R.M.; YAMASHITA, S.I.A. **Tendências em tecnologias de impressão digital e seus impactos no papel de imprimir e escrever**. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo - IPT, 2007. 90p. (IPT - Relatório Técnico, 92 284-205).

ZECCHINO, M. **Characterizing surface quality: why average roughness is not enough**. Veeco notes, Veeco Instruments, Inc., 2003. Disponível em: <http://www.bruker-axs.com/uploads/tx_linkselectorforpdfpool/Characterizing_Surface_Quality-Why_Average_Roughness_is_not_Enough_SOM_AN511.pdf>. Acesso em: 01 dez. 2010.

ZHMUND, B. **Dynamic aspects of ink-paper interaction in relation to inkjet printing**. Bruxelles: Pira International Conference: Ink on Paper, 2003.

ZISMAN, W.A. Influence of constitution on adhesion. **Ind. Eng. Chem.**, v.55, n.10, p.19-38, 1963.

APÊNDICE A - Dados de porosimetria por intrusão de mercúrio

1) Amostra “Glassine”

Pressão (psia)	Diâmetro médio de poros (nm)	Volume de poros acumulado (mL/g)	Volume de poros incremental (mL/g)	Área de poros acumulada (m ² /g)	Área de poros incremental (m ² /g)
19	9519,13359	0	0	0	0
29,9425201	7779,74609	0,00339767	0,00339767	0,00174693	0,00174693
57,3606377	4596,72656	0,00339767	0	0,00174693	0
94,5622711	2532,86719	0,00339767	0	0,00174693	0
170,345032	1487,19395	0,00339767	0	0,00174693	0
307,832184	824,643848	0,00716389	0,00376622	0,02001527	0,01826834
554,789795	456,771582	0,02306805	0,01590417	0,15928984	0,13927457
999,034912	253,520996	0,03209054	0,00902249	0,30164468	0,14235485
1791,50928	140,997107	0,03209054	0	0,30164468	0
3216,61572	78,5919312	0,03219527	0,00010473	0,30697495	0,00533027
5766,75684	43,7955139	0,03284163	0,00064636	0,36600932	0,05903438
10357,4717	24,4126297	0,03448641	0,00164478	0,63550633	0,26949701
18605,3457	13,5915924	0,03561061	0,0011242	0,96635884	0,33085254
33426,8789	7,56588745	0,05466436	0,01905375	11,0398617	10,0735025
59946,9922	4,21388969	0,07947098	0,02480662	34,5873413	23,5474777
31654,5215	4,36536484	0,02957733	-0,04989365	-11,1303959	-45,7177391
16707,4043	8,26951218	0,02600655	-0,00357078	-12,8575964	-1,72720051
8821,30176	15,6641983	0,02600655	0	-12,8575964	0
4658,54883	29,6635254	0,02600655	0	-12,8575964	0
2452,53931	56,2847168	0,02600655	0	-12,8575964	0
1294,55359	106,728271	0,02600655	0	-12,8575964	0
684,148804	202,037	0,02600655	0	-12,8575964	0
361,37381	382,42583	0,02600655	0	-12,8575964	0
191,756699	721,840771	0,02600655	0	-12,8575964	0
102,638916	1352,66348	0,02202138	-0,00398518	-12,869381	-0,01178468

2) Amostra “Revestido”

Pressão (psia)	Diâmetro médio de poros (nm)	Volume de poros acumulado (mL/g)	Volume de poros incremental (mL/g)	Área de poros acumulada (m ² /g)	Área de poros incremental (m ² /g)
19	9519,133594	0	0	0	0
29,940033	7779,996875	0	0	0	0
58,8670464	4556,633594	0,008743275	0,008743275	0,00767521	0,00767521
93,6848068	2501,480469	0,099563301	0,090820029	0,15290125	0,14522605
170,499237	1495,670703	0,178451508	0,078888208	0,36387873	0,21097746
307,686554	824,3027344	0,214704648	0,036253139	0,53980023	0,17592148
554,544617	456,982666	0,241350681	0,026646033	0,77303475	0,23323451
998,393921	253,6511719	0,265213668	0,023862988	1,14934659	0,3763119
1792,28491	141,0333862	0,282547295	0,017333627	1,64096427	0,49161771
3217,8606	78,5592041	0,288949668	0,006402373	1,96695399	0,32598972
5765,68164	43,78756104	0,289962798	0,00101313	2,05950356	0,09254956
10355,085	24,41756744	0,289962798	0	2,05950356	0
18598,4297	13,59541168	0,29281944	0,002856642	2,89997578	0,84047234
33426,0703	7,567759705	0,295507461	0,00268802	4,32075024	1,4207747
59950,3359	4,213871002	0,295507461	0	4,32075024	0
31650,4609	4,365647125	0,295507461	0	4,32075024	0
16711,0605	8,268694305	0,294041216	-0,001466244	3,61145115	-0,70929915
8823,16895	15,66084442	0,294041216	0	3,61145115	0
4655,5625	29,67380981	0,290914059	-0,003127158	3,18991351	-0,42153776
2452,97729	56,29058228	0,290914059	0	3,18991351	0
1294,03162	106,7498657	0,290914059	0	3,18991351	0
682,045044	202,4728882	0,290914059	0	3,18991351	0
361,909302	382,4632813	0,281759411	-0,009154648	3,09416938	-0,09574407
191,522491	722,0472168	0,260095537	-0,021663874	2,97415566	-0,12001362
102,829445	1351,607715	0,232327819	-0,027767718	2,89197874	-0,08217686

3) Amostra "Digital"

Pressão (psia)	Diâmetro médio de poros (nm)	Volume de poros acumulado (mL/g)	Volume de poros incremental (mL/g)	Área de poros acumulada (m ² /g)	Área de poros incremental (m ² /g)
19	9519,13359	0	0	0	0
29,9406128	7779,93828	0,00319805	0,00319805	0,00164425	0,00164425
50,8235588	4799,69922	0,141369	0,13817096	0,11679393	0,11514968
93,1061783	2750,60352	0,29163808	0,15026908	0,33531919	0,21852525
170,078979	1502,98027	0,36550376	0,07386568	0,53190374	0,19658457
306,984711	826,285254	0,40860409	0,04310033	0,74054998	0,20864622
554,983459	457,525684	0,43261439	0,0240103	0,95046431	0,20991434
999,891052	253,386597	0,44561398	0,01299959	1,15567791	0,20521359
1791,70703	140,914038	0,45306954	0,00745556	1,36731207	0,2116342
3213,50415	78,6135803	0,45792213	0,00485259	1,61422074	0,24690863
5765,54443	43,8260345	0,46278086	0,00485873	2,05767703	0,44345626
10355,5566	24,417543	0,46607828	0,00329742	2,59784913	0,54017204
18599,0449	13,5948532	0,46965215	0,00357386	3,64938378	1,05153465
33428,0391	7,56744003	0,47074461	0,00109246	4,22683859	0,57745486
59957,1328	4,21354065	0,4821924	0,01144779	15,0944557	10,8676176
31652,6855	4,36527519	0,4763689	-0,00582349	9,75825787	-5,33619785
16715,9473	8,26691132	0,46969002	-0,00667888	6,52663803	-3,23162007
8826,48828	15,6554077	0,46596217	-0,00372785	5,57416105	-0,9524768
4654,23389	29,6755005	0,4611192	-0,00484297	4,92137098	-0,65278995
2453,42725	56,2893677	0,4611192	0	4,92137098	0
1294,82959	106,700037	0,46081796	-0,00030124	4,91007805	-0,01129304
683,119507	202,221277	0,45790449	-0,00291348	4,85244846	-0,05762945
361,767181	382,352881	0,45186204	-0,00604245	4,78923512	-0,06321334
191,80574	721,448096	0,44042441	-0,01143762	4,72582006	-0,06341481
102,922356	1350,1165	0,42153764	-0,01888677	4,66986418	-0,05595598

4) Amostra “Reciclado”

Pressão (psia)	Diâmetro médio de poros (nm)	Volume de poros acumulado (mL/g)	Volume de poros incremental (mL/g)	Área de poros acumulada (m ² /g)	Área de poros incremental (m ² /g)
19	9519,13359	0	0	0	0
29,9327431	7780,73203	0,0207858	0,0207858	0,01068578	0,01068578
50,5403175	4810,46484	0,09081966	0,07003386	0,06892037	0,05823459
93,5732269	2755,72734	0,26269472	0,17187506	0,31840086	0,24948049
169,885162	1498,73896	0,34458041	0,0818857	0,53694642	0,21854557
308,348297	825,58916	0,38621935	0,04163894	0,73868811	0,2017417
554,47052	456,37373	0,4091922	0,02297285	0,94003934	0,20135123
999,172729	253,602368	0,42216453	0,01297233	1,14464819	0,20460889
1792,32605	140,961621	0,42922476	0,00706023	1,344993	0,20034474
3216,89697	78,5664673	0,43276772	0,00354296	1,52537322	0,18038024
5764,57959	43,7989777	0,43476585	0,00199813	1,70785475	0,18248157
10357,4873	24,418541	0,43570012	0,00093427	1,86089802	0,15304321
18603,1953	13,5921417	0,43570012	0	1,86089802	0
33425,1953	7,56658554	0,44024101	0,00454089	4,2613945	2,40049648
59942,5859	4,21413689	0,45737484	0,01713383	20,5245895	16,263195
31649,166	4,36595917	0,44873518	-0,00863966	12,6091108	-7,91547823
16711,4629	8,26868134	0,4429577	-0,00577748	9,81423759	-2,794873
8824,84668	15,6587662	0,4397473	-0,0032104	8,99414825	-0,82008904
4654,55908	29,6760468	0,4373025	-0,0024448	8,66461563	-0,32953224
2450,3103	56,3348938	0,4371523	-0,0001502	8,65395069	-0,01066506
1292,01111	106,89928	0,4351182	-0,0020341	8,57783794	-0,07611269
682,54187	202,485669	0,43100238	-0,00411582	8,49653244	-0,08130591
360,379059	383,427783	0,42319223	-0,00781015	8,41505527	-0,0814771
191,715988	722,631689	0,40904513	-0,0141471	8,33674622	-0,07830879
103,72998	1343,49629	0,38723192	-0,02181321	8,27180195	-0,06494462

4) Amostra “Jornal”

Pressão (psia)	Diâmetro médio de poros (nm)	Volume de poros acumulado (mL/g)	Volume de poros incremental (mL/g)	Área de poros acumulada (m ² /g)	Área de poros incremental (m ² /g)
19	9519,13359	0	0	0	0
29,9412346	7779,87578	0,10584777	0,10584777	0,05442132	0,05442132
58,5719337	4564,25234	0,23100163	0,12515387	0,16410312	0,10968181
94,2406387	2503,52734	0,37064561	0,13964398	0,38721868	0,22311556
170,5311113	1489,87842	0,47722772	0,10658211	0,67336851	0,2861498
307,456512	824,423438	0,51882434	0,04159662	0,87519014	0,20182163
554,34436	457,261523	0,53622144	0,01739711	1,02737534	0,15218517
998,462891	253,703833	0,54553986	0,00931841	1,17429328	0,14691795
1792,68335	141,015906	0,55039781	0,00485796	1,31209207	0,13779885
3216,77466	78,5574829	0,55283564	0,00243783	1,43622184	0,12412974
5769,36035	43,7870483	0,55555928	0,00272363	1,68502915	0,24880728
10359,0205	24,4042496	0,55667651	0,00111723	1,86814964	0,18312047
18604,6133	13,5904785	0,55667651	0	1,86814964	0
33425,3438	7,56620255	0,55996478	0,00328827	3,60654831	1,73839867
59946,3164	4,21403122	0,61654699	0,05658221	57,3149452	53,7083969
31653,0527	4,36551437	0,56747258	-0,04907441	12,3494186	-44,9655266
16712,9844	8,26783752	0,55748814	-0,00998443	7,51892519	-4,83049345
8823,92285	15,659346	0,55748814	0	7,51892519	0
4652,64551	29,6851105	0,55748814	0	7,51892519	0
2450,43774	56,3409668	0,55748814	0	7,51892519	0
1292,85059	106,851917	0,55748814	0	7,51892519	0
683,451294	202,263916	0,55748814	0	7,51892519	0
362,084167	382,069775	0,55748814	0	7,51892519	0
192,572647	719,35166	0,55598837	-0,00149977	7,51058578	-0,00833958
102,860519	1348,76709	0,53313452	-0,02285385	7,44280863	-0,06777702

e) "Jornal"

Tempo (s)	Água (°)	Etilenoglico I (°)	Tricresilfosf ato (°)	Formamida (°)	Diodometa no (°)	Tempo (s)	Tinta (°)
0	94,25975	62,3806	65,1402	69,3672	43,0168	0	67,7104
0,08	87,58875	55,3666	55,4354	63,315	41,601	0,08	57,2816
0,16	86,5135	51,0282	50,1422	58,0656	40,6336	0,16	53,6706
0,24	84,172	48,5288	46,039	55,5428	39,6226	0,24	51,3328
0,32	82,773	46,6842	43,5924	53,8248	38,7708	0,32	49,75
0,4	82,0125	45,2122	41,7142	52,5974	38,0478	0,4	48,4162
0,48	81,26525	43,9176	40,2358	51,608	37,3846	0,48	46,8328
0,56	80,77925	42,9614	39,0314	50,9276	36,7348	0,56	45,701
0,64	80,2145	42,3096	37,9598	50,2764	36,0596	0,64	44,6606
0,72	79,57075	41,8198	36,898	49,5454	35,425	0,72	43,9104
0,8	82,3068	41,4864	36,096	48,9856	34,7888	0,8	43,0286
0,88	81,1992	41,2332	35,289	48,3724	34,2456	0,88	42,1036
0,96	79,7542	40,8986	34,6174	47,6724	33,7594	0,96	41,0812
1,04	79,2538	40,6434	34,046	47,074	33,2008	1,04	40,237
1,12	78,7278	40,4002	33,572	46,332	32,4134	1,12	39,3174
1,2	78,2466	40,147	33,0376	45,928	32,1538	1,2	38,3352
1,28	77,7354	39,8506	32,559	45,3404	31,5428	1,28	36,967
1,36	77,0716	39,674	32,1018	44,8002	31,1358	1,36	35,9334
1,44	76,534	39,4748	31,6356	44,2276	30,6492	1,44	34,8812
1,52	76,0394	39,2728	31,1126	43,2358	30,198	1,52	34,0834
1,618	75,3068	39,1038	30,5256	42,012	29,5768	1,6	33,2494
2,696	67,6018	37,8772	27,6034	33,4454	23,9492	1,68	32,4614
3,696	59,8	36,8364	25,6988	24,5576	18,3494	1,76	31,4888
4,696	50,1824	36,1788	24,595	13,7184	19,3035	1,84	31,057
5,695	39,3108	35,6906	23,9354		13,236	1,92	30,3134
6,695	27,9186	35,1928	23,4886			2	29,8454
7,695	25,603	34,8768	23,002			2,08	29,5492
8,695	21,02	34,4498	22,5904			2,16	29,27
9,695		34,0838	22,2992			2,24	28,5365
10,694		33,7486	21,9778			2,32	28,44033
11,694		33,307	21,7038			3,419	25,4146
12,694		32,9652	21,3336			4,419	21,4536
13,694		32,73	21,0248			5,419	23,459
14,693		32,46	20,7696			6,419	22,46967
15,693		31,9738	20,6482			7,419	20,83333
16,74		31,6888	20,4298				
17,739		31,4902	20,2888				
18,739		31,0608	20,1908				
19,739		30,7232	20,0566				
20,739		30,3948	19,9468				

RAIOS DA GOTA (mm)

a) "Glassine"

Tempo (s)	Água R (mm)	Tempo (s)	Etileno- glicol R (mm)	Tempo (s)	Tricre- silfosfat o R (mm)	Tempo (s)	Forma- Mida R (mm)	Tempo (s)	Diodo- Metano R (mm)	Tempo (s)	Tinta R (mm)
0	3,762	0	3,622	0	2,934	0	3,879	0	2,12	0	5,04
0,08	3,768	0,08	3,798	0,08	3,099	0,08	4,026	0,08	2,121	0,08	5,052
0,16	3,778	0,16	3,898	0,16	3,207	0,16	4,13	0,16	2,122	0,16	5,062
0,24	3,782	0,24	4,003	0,24	3,293	0,24	4,184	0,24	2,128	0,24	5,063
0,32	3,786	0,32	4,076	0,32	3,36	0,32	4,195	0,32	2,13	0,32	5,072
0,4	3,793	0,4	4,128	0,4	3,409	0,4	4,194	0,4	2,134	0,4	5,076
0,48	3,795	0,48	4,157	0,48	3,455	0,48	4,191	0,48	2,134	0,48	5,089
0,56	3,796	0,56	4,198	0,56	3,487	0,56	4,195	0,56	2,137	0,56	5,093
0,64	3,798	0,64	4,226	0,64	3,518	0,64	4,197	0,64	2,136	0,64	5,111
0,72	3,802	0,72	4,246	0,72	3,544	0,72	4,192	0,72	2,138	0,72	5,115
0,8	3,807	0,8	4,279	0,8	3,562	0,8	4,2	0,8	2,139	0,8	5,128
0,88	3,806	0,88	4,297	0,88	3,576	0,88	4,201	0,88	2,139	0,88	5,134
0,96	3,81	0,96	4,327	0,96	3,596	0,96	4,203	0,96	2,138	0,96	5,132
1,04	3,814	1,04	4,352	1,04	3,617	1,04	4,199	1,04	2,14	1,04	5,142
1,12	3,817	1,12	4,373	1,12	3,632	1,12	4,204	1,12	2,139	1,12	5,152
1,2	3,818	1,2	4,381	1,2	3,646	1,2	4,211	1,2	2,133	1,2	5,158
1,28	3,821	1,28	4,388	1,28	3,655	1,28	4,211	1,28	2,135	1,28	5,166
1,36	3,824	1,36	4,4	1,36	3,665	1,36	4,208	1,36	2,134	1,36	5,176
1,44	3,826	1,44	4,404	1,44	3,675	1,44	4,21	1,44	2,133	1,44	5,174
1,52	3,83	1,52	4,41	1,52	3,683	1,52	4,22	1,52	2,135	1,52	5,173
1,618	3,854	1,618	4,414	1,634	3,702	1,618	4,216	1,633	2,135	1,6	5,181
2,712	3,891	2,696	4,445	2,712	3,798	2,697	4,236	2,711	2,136	1,68	5,192
3,712	3,904	3,696	4,457	3,712	3,844	3,697	4,251	3,711	2,138	1,76	5,201
4,712	3,914	4,743	4,473	4,713	3,871	4,697	4,283	4,711	2,14	1,84	5,206
5,712	3,919	5,743	4,488	5,713	3,906	5,697	4,297	5,711	2,139	1,92	5,216
6,711	3,923	6,743	4,49	6,713	3,924	6,729	4,31	6,711	2,141	2	5,214
7,711	3,926	7,696	4,51	7,666	3,936	7,745	4,326	7,711	2,14	2,08	5,223
8,711	3,933	8,695	4,515	8,667	3,962	8,745	4,329	8,711	2,141	2,16	5,229
9,711	3,936	9,695	4,514	9,667	3,989	9,745	4,342	9,743	2,144	2,24	5,233
10,742	3,957	10,742	4,524	10,667	4	10,745	4,347	10,743	2,14	2,32	5,249
11,742	3,964	11,742	4,535	11,667	4,006	11,746	4,357	11,743	2,143	2,4	5,242
12,742	3,969	12,742	4,539	12,668	4,028	12,746	4,364	12,743	2,144	2,48	5,249
13,742	3,975	13,741	4,539	13,668	4,038	13,746	4,378	13,743	2,142	2,56	5,25
14,741	3,998	14,741	4,553	14,668	4,063	14,746	4,383	14,743	2,142	2,64	5,251
15,741	4,015	15,741	4,551	15,668	4,034	15,747	4,389	15,743	2,144	2,72	5,261
16,741	4,029	16,741	4,561	16,668	4,061	16,747	4,395	16,743	2,146	2,8	5,269
17,741	4,038	17,741	4,559	17,669	4,079	17,747	4,405	17,743	2,144	2,88	5,276
18,741	4,083	18,741	4,561	18,669	4,083	18,747	4,412	18,743	2,146	2,96	5,28
19,741	4,094	19,74	4,563	19,669	4,087	19,748	4,419	19,758	2,145	3,04	5,285
20,74	4,092	20,74	4,57	20,669	4,097	20,748	4,428	20,758	2,144	3,12	5,273
										3,187	5,284
										4,203	5,295
										5,203	5,312
										6,203	5,328
										7,203	5,347
										8,203	5,391
										9,203	5,611
										10,203	5,776
										11,203	5,873
										12,203	5,938
										13,203	6,006
										14,203	6,023
										15,203	6,041
										16,203	6,069
										17,203	6,109
										18,218	6,129
										19,203	6,128
										20,203	6,107
										21,203	6,132
										22,203	6,141

c) “Digital”

Tempo (s)	Água R (mm)	Tempo (s)	Etileno-glicol R (mm)	Tempo (s)	Tricre-silfosfat o R (mm)	Tempo (s)	Forma-Mida R (mm)	Tempo (s)	Diodo-Metano R (mm)	Tempo (s)	Tinta R (mm)
0	2,292	0	2,374	0	2,671	0	2,492	0	1,697	0	3,22
0,08	2,324	0,08	2,428	0,08	2,769	0,08	2,535	0,08	1,687	0,08	3,219
0,16	2,388	0,16	2,478	0,16	2,827	0,16	2,566	0,16	1,679	0,16	3,222
0,24	2,376	0,24	2,523	0,24	2,849	0,24	2,584	0,24	1,69	0,24	3,221
0,32	2,352	0,32	2,534	0,32	2,881	0,32	2,593	0,32	1,677	0,32	3,222
0,4	2,36	0,4	2,542	0,4	2,93	0,4	2,596	0,4	1,678	0,4	3,223
0,48	2,364	0,48	2,551	0,48	2,947	0,48	2,598	0,48	1,68	0,48	3,222
0,56	2,366	0,56	2,557	0,56	2,975	0,56	2,601	0,56	1,681	0,56	3,225
0,64	2,364	0,64	2,562	0,64	2,983	0,64	2,603	0,64	1,674	0,64	3,224
0,72	2,364	0,72	2,566	0,72	2,985	0,72	2,603	0,72	1,677	0,72	3,226
0,8	2,364	0,8	2,57	0,8	2,988	0,8	2,606	0,8	1,68	0,8	3,225
0,88	2,364	0,88	2,58	0,88	2,988	0,88	2,608	0,88	1,673	0,88	3,228
0,96	2,365	0,96	2,586	0,96	2,993	0,96	2,609	0,96	1,679	0,96	3,228
1,04	2,365	1,04	2,59	1,04	3,003	1,04	2,61	1,04	1,665	1,04	3,228
1,12	2,366	1,12	2,593	1,12	3,01	1,12	2,612	1,12	1,679	1,12	3,231
1,2	2,366	1,2	2,6	1,2	3,01	1,2	2,612	1,2	1,673	1,2	3,229
1,28	2,365	1,28	2,6	1,28	3,013	1,28	2,613	1,28	1,676	1,28	3,231
1,36	2,366	1,36	2,601	1,36	3,018	1,36	2,615	1,36	1,662	1,36	3,237
1,44	2,366	1,44	2,606	1,44	3,026	1,44	2,616	1,44	1,672	1,44	3,237
1,52	2,366	1,52	2,609	1,52	3,029	1,52	2,617	1,52	1,672	1,52	3,238
1,618	2,365	1,618	2,618	1,618	3,039	1,618	2,619	1,618	1,665	1,6	3,239
2,696	2,368	2,649	2,666	2,665	3,077	2,712	2,63	2,649	1,647	1,68	3,24
3,696	2,369	3,649	2,697	3,665	3,087	3,712	2,638	3,649	1,64	1,76	3,242
4,696	2,368	4,648	2,702	4,664	3,093	4,711	2,643	4,649	1,62	1,84	3,243
5,696	2,369	5,648	2,703	5,664	3,104	5,711	2,649	5,648	1,613	1,92	3,244
6,696	2,37	6,648	2,708	6,664	3,191	6,711	2,651	6,648	1,61	2	3,247
7,696	2,37	7,647	2,72	7,695	3,226	7,711	2,654	7,648	1,549	2,08	3,247
8,695	2,368	8,647	2,724	8,694	3,234	8,742	2,659	8,648	1,584	2,16	3,249
9,711	2,369	9,647	2,725	9,694	3,234	9,742	2,661			2,24	3,252
10,711	2,368	10,646	2,725	10,741	3,233	10,741	2,664			2,32	3,255
11,71	2,368	11,646	2,727	11,741	3,241	11,741	2,666			2,4	3,259
12,71	2,368	12,645	2,726	12,74	3,26	12,741	2,664			2,48	3,264
13,71	2,368	13,645	2,728	13,74	3,257	13,741	2,669			2,56	3,266
14,71	2,368	14,66	2,734	14,74	3,258	14,74	2,675			2,64	3,27
15,725	2,367	15,66	2,734	15,739	3,26	15,74	2,676			2,72	3,276
16,725	2,368	16,66	2,733	16,739	3,258	16,74	2,678			2,8	3,277
17,725	2,368	17,659	2,735	17,739	3,255	17,74	2,681			2,88	3,278
18,725	2,367	18,659	2,735	18,739	3,266	18,74	2,684			2,96	3,282
19,725	2,368	19,659	2,737	19,738	3,258	19,739	2,687			3,04	3,284
20,724	2,367	20,658	2,735	20,738	3,261	20,739	2,689			3,12	3,287
										3,187	3,289
										4,218	3,291
										5,218	3,299
										6,218	3,307
										7,218	3,316
										8,218	3,319
										9,218	3,327
										10,218	3,334
										11,218	3,335
										12,218	3,34
										13,218	3,342
										14,218	3,342
										15,218	3,346
										16,218	3,349
										17,218	3,354
										18,218	3,367
										19,218	3,368
										20,218	3,379
										21,218	3,389
										22,218	3,401

e) "Jornal"

Tempo (s)	Água R (mm)	Tempo (s)	Etileno-glicol R (mm)	Tempo (s)	Tricresilfosfato R (mm)	Tempo (s)	Formamida R (mm)	Tempo (s)	Diodo-Metano R (mm)	Tempo (s)	Tinta R (mm)
0	2,549	0	2,903	0	2,626	0	2,86	0	1,895	0	0,956
0,08	2,594	0,08	2,996	0,08	2,815	0,08	2,936	0,08	1,894	0,08	0,879
0,16	2,612	0,16	3,096	0,16	2,922	0,16	3,022	0,16	1,894	0,16	0,844
0,24	2,658	0,24	3,16	0,24	2,997	0,24	3,066	0,24	1,891	0,24	0,817
0,32	2,667	0,32	3,226	0,32	3,044	0,32	3,102	0,32	1,895	0,32	0,799
0,4	2,671	0,4	3,25	0,4	3,067	0,4	3,125	0,4	1,89	0,4	0,782
0,48	2,685	0,48	3,274	0,48	3,096	0,48	3,133	0,48	1,891	0,48	0,755
0,56	2,691	0,56	3,313	0,56	3,122	0,56	3,147	0,56	1,885	0,56	0,738
0,64	2,696	0,64	3,336	0,64	3,15	0,64	3,156	0,64	1,893	0,64	0,721
0,72	2,703	0,72	3,348	0,72	3,169	0,72	3,186	0,72	1,89	0,72	0,705
0,8	2,707	0,8	3,358	0,8	3,176	0,8	3,204	0,8	1,885	0,8	0,69
0,88	2,712	0,88	3,373	0,88	3,191	0,88	3,216	0,88	1,886	0,88	0,675
0,96	2,73	0,96	3,378	0,96	3,202	0,96	3,224	0,96	1,883	0,96	0,665
1,04	2,731	1,04	3,376	1,04	3,208	1,04	3,228	1,04	1,885	1,04	0,655
1,12	2,732	1,12	3,377	1,12	3,221	1,12	3,234	1,12	1,886	1,12	0,642
1,2	2,734	1,2	3,375	1,2	3,232	1,2	3,233	1,2	1,884	1,2	0,628
1,28	2,733	1,28	3,375	1,28	3,241	1,28	3,24	1,28	1,879	1,28	0,614
1,36	2,732	1,36	3,379	1,36	3,242	1,36	3,243	1,36	1,883	1,36	0,602
1,44	2,734	1,44	3,378	1,44	3,249	1,44	3,247	1,44	1,877	1,44	0,591
1,52	2,733	1,52	3,38	1,52	3,269	1,52	3,25	1,52	1,878	1,52	0,579
1,618	2,733	1,618	3,38	1,618	3,293	1,618	3,251	1,618	1,87	1,6	0,567
2,696	2,727	2,695	3,375	2,695	3,335	2,696	3,251	2,696	1,851	1,68	0,559
3,695	2,698	3,693	3,376	3,694	3,342	3,696	3,205	3,695	1,842	1,76	0,55
4,695	2,631	4,692	3,38	4,709	3,342	4,695	3,056	4,695	1,722	1,84	0,54
5,695	2,501	5,691	3,375	5,709	3,356					1,92	0,533
6,695	2,262	6,689	3,38	6,708	3,367					2	0,523
7,695	1,575	7,688	3,377	7,707	3,365					2,08	0,516
		8,702	3,374	8,707	3,373					2,147	0,504
		9,701	3,369	9,706	3,378					3,162	0,473
		10,699	3,369	10,705	3,375					4,162	0,446
		11,698	3,368	11,705	3,374					5,162	0,421
		12,697	3,359	12,704	3,371					6,162	0,392
		13,695	3,364	13,703	3,365					7,162	0,364
		14,694	3,358	14,703	3,368						
		15,692	3,357	15,702	3,374						
		16,691	3,351	16,702	3,375						
		17,69	3,349	17,701	3,365						
		18,688	3,343	18,7	3,366						
		19,687	3,342	19,7	3,363						
		20,685	3,338	20,699	3,366						
0	2,549	0	2,903	0	2,626	0	2,86	0	1,895	0	0,956
0,08	2,594	0,08	2,996	0,08	2,815	0,08	2,936	0,08	1,894	0,08	0,879
0,16	2,612	0,16	3,096	0,16	2,922	0,16	3,022	0,16	1,894	0,16	0,844
0,24	2,658	0,24	3,16	0,24	2,997	0,24	3,066	0,24	1,891	0,24	0,817
0,32	2,667	0,32	3,226	0,32	3,044	0,32	3,102	0,32	1,895	0,32	0,799
0,4	2,671	0,4	3,25	0,4	3,067	0,4	3,125	0,4	1,89	0,4	0,782
0,48	2,685	0,48	3,274	0,48	3,096	0,48	3,133	0,48	1,891	0,48	0,755
0,56	2,691	0,56	3,313	0,56	3,122	0,56	3,147	0,56	1,885	0,56	0,738
0,64	2,696	0,64	3,336	0,64	3,15	0,64	3,156	0,64	1,893	0,64	0,721

APÊNDICE C – Cálculos de energia de superfície

Líquidos:

- 1 – Água
- 2 – Etilenoglicol
- 3 – Tricresilfosfato
- 4 – Formamida
- 5 – Diodometano

Métodos:

- OWRK – Método Owens, Wendt, Rabel e Kaelble
 Wu – Método Wu
 Sfe_d – Energia de superfície – Componente de dispersão
 Sfe_p – Energia de superfície – Componente polar
 Sfe_tot – Energia de superfície – Total

a) Amostra: “Glassine”

Método		Combinação														
		1,2,3	1,2,4	1,2,5	1,3,4	1,3,5	1,4,5	2,3,4	2,3,5	2,4,5	3,4,5	1,2,3,4	1,2,3,5	1,2,4,5	1,3,4,5	2,3,4,5
OWRK	Sfe_d	17,77	25,23	36,61	20,82	29,99	38,86	17,98	32,03	41,28	31,56	20,13	28,94	36,38	30,32	31,97
OWRK	Sfe_p	31,42	25,54	17,39	30,33	22,07	17,75	35,99	12,00	9,81	17,88	30,34	21,43	17,42	22,16	15,63
OWRK	Sfe_tot	49,19	50,77	54,01	51,15	52,07	56,61	53,97	44,03	51,09	49,43	50,47	50,37	53,80	52,47	47,60
Wu	Sfe_d	23,75	25,74	37,70	26,49	34,17	38,06	25,91	34,39	41,67	34,30	25,37	32,59	36,37	33,31	34,66
Wu	Sfe_p	28,21	27,65	20,83	28,26	24,52	21,87	26,09	12,73	11,08	18,78	27,96	22,95	20,62	24,07	15,39
Wu	Sfe_tot	51,96	53,38	58,54	54,75	58,69	59,93	52,00	47,11	52,75	53,08	53,33	55,54	56,99	57,38	50,05
Wu	Sfe_err	0,77	1,07	2,00	0,65	2,27	1,27	1,11	2,23	0,60	2,26	0,85	2,06	1,59	1,76	1,78

b) Amostra: “Revestido”

Método		Combinação														
		1,2,3	1,2,4	1,2,5	1,3,4	1,3,5	1,4,5	2,3,4	2,3,5	2,4,5	3,4,5	1,2,3,4	1,2,3,5	1,2,4,5	1,3,4,5	2,3,4,5
OWRK	Sfe_d	27,92	11,96	31,84	26,38	34,43	30,36	36,33	36,21	35,84	36,81	24,80	32,23	28,64	31,27	36,24
OWRK	Sfe_p	3,16	10,07	2,16	3,55	2,50	2,41	0,04	0,00	0,03	0,30	3,56	2,09	2,32	2,24	0,04
OWRK	Sfe_tot	31,08	22,03	34,00	29,94	36,93	32,77	36,38	36,21	35,87	37,11	28,36	34,32	30,96	33,51	36,28
Wu	Sfe_d	28,82	11,38	34,98	26,56	34,92	32,74	34,01	37,06	36,69	36,43	26,24	33,88	32,75	32,54	36,52
Wu	Sfe_p	5,74	15,48	3,97	6,20	6,71	3,91	0,24	-0,10	-0,56	-0,38	5,30	4,20	2,89	3,97	-0,30
Wu	Sfe_tot	34,56	26,86	38,95	32,76	41,63	36,66	34,25	36,96	36,13	36,05	31,53	38,09	35,64	36,51	36,22
Wu	Sfe_err	2,15	0,98	2,39	2,44	1,12	2,88	0,68	0,18	0,69	0,69	2,02	1,82	2,33	2,16	0,56

c) Amostra: “Inkjet”

Método		Combinação														
		1,2,3	1,2,4	1,2,5	1,3,4	1,3,5	1,4,5	2,3,4	2,3,5	2,4,5	3,4,5	1,2,3,4	1,2,3,5	1,2,4,5	1,3,4,5	2,3,4,5
OWRK	Sfe_d	22,01	22,88	29,49	23,49	27,70	30,46	23,41	28,71	31,84	28,47	22,83	26,95	29,22	27,55	28,69
OWRK	Sfe_p	0,34	0,30	0,00	0,30	0,05	0,00	0,19	0,28	0,39	0,03	0,31	0,03	0,00	0,04	0,10
OWRK	Sfe_tot	22,35	23,18	29,49	23,79	27,75	30,46	23,60	28,99	32,23	28,49	23,13	26,98	29,22	27,59	28,79
Wu	Sfe_d	22,48	24,31	32,75	22,90	33,92	32,55	23,97	32,27	33,30	32,95	23,03	32,97	32,67	33,51	32,37
Wu	Sfe_p	1,64	1,31	-0,88	2,29	-1,05	-0,46	1,13	-1,01	-1,50	-1,03	1,75	-1,02	-0,93	-1,03	-1,02
Wu	Sfe_tot	24,11	25,62	31,87	25,18	32,87	32,08	25,11	31,25	31,80	31,92	24,78	31,95	31,75	32,48	31,35
Wu	Sfe_err	0,64	0,84	0,86	0,57	0,70	0,68	0,85	0,59	0,58	0,54	0,67	0,69	0,72	0,63	0,55

d) Amostra: “Reciclado”

Método		Combinação															
		1,2,3	1,2,4	1,2,5	1,3,4	1,3,5	1,4,5	2,3,4	2,3,5	2,4,5	3,4,5	1,2,3,4	1,2,3,5	1,2,4,5	1,3,4,5	2,3,4,5	1,2,3,4,5
OWR	Ste_d	27,11	60,71	37,21	33,91	31,07	42,94	21,76	31,13	37,65	29,47	34,03	31,07	42,17	35,22	31,02	35,23
OWR	Ste_p	0,09	2,50	0,14	0,01	0,02	0,19	5,82	0,05	0,25	4,66	0,01	0,02	0,20	0,00	1,21	0,00
OWR	Ste_tot	27,20	63,21	37,36	33,92	31,08	43,13	27,57	31,18	37,90	34,13	34,04	31,08	42,37	35,22	32,23	35,23
Wu	Ste_d	24,36	135,5	37,48	57,46	37,44	39,92	23,94	38,32	38,52	31,05	52,91	37,44	39,86	43,96	32,54	
Wu	Ste_p	2,02	-5,54	-0,70	-1,39	-1,14	0,65	7,19	-1,16	1,34	6,70	-1,36	-1,14	0,18	-1,26	2,71	
Wu	Ste_tot	26,38	129,9	36,78	56,07	36,30	40,57	31,13	37,17	39,85	37,75	51,54	36,30	40,04	42,70	35,25	
Wu	Ste_err	0,86	0,53	0,61	1,15	0,45	1,87	2,10	0,67	1,65	2,27	1,14	0,45	1,53	1,74	2,10	

e) Amostra: “Jornal”

Método		Combinação															
		1,2,3	1,2,4	1,2,5	1,3,4	1,3,5	1,4,5	2,3,4	2,3,5	2,4,5	3,4,5	1,2,3,4	1,2,3,5	1,2,4,5	1,3,4,5	2,3,4,5	1,2,3,4,5
OWR	Ste_d	22,34	30,22	39,66	18,93	28,99	34,64	14,93	29,13	37,33	31,08	21,56	30,43	36,20	28,17	29,19	29,34
OWR	Ste_p	8,32	4,80	2,85	8,51	4,53	2,93	19,99	7,37	2,22	0,91	8,49	4,94	3,02	4,43	5,04	4,85
OWR	Ste_tot	30,66	35,02	42,51	27,44	33,52	37,58	34,92	36,51	39,55	31,99	30,06	35,37	39,22	32,60	34,23	34,19
Wu	Ste_d	22,43	21,37	38,63	20,59	31,17	35,33	20,67	31,29	37,89	42,29	21,31	31,22	35,47	29,74	31,05	
Wu	Ste_p	12,43	12,33	7,04	11,86	8,81	5,66	13,73	8,66	3,47	-1,27	12,37	8,90	6,04	7,41	5,85	
Wu	Ste_tot	34,85	33,70	45,67	32,45	39,99	40,99	34,40	39,94	41,36	41,02	33,68	40,12	41,50	37,15	36,89	
Wu	Ste_err	1,10	1,34	0,87	0,93	2,78	2,21	1,08	2,68	1,62	1,09	1,01	2,09	1,70	2,36	2,23	