



**Natércia Maria
Ferreira dos Santos**

**Aplicação de Técnicas na Avaliação de Papéis
Revestidos com Diferentes Pigmentos Minerais**



**Natércia Maria
Ferreira dos Santos**

**Aplicação de Técnicas na Avaliação de Papéis
Revestidos com Diferentes Pigmentos Minerais**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Geociências, realizada sob a orientação científica do Prof. Doutor José António Ganiho Lopes Velho, Professor Associado com Agregação do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro.

Apoio financeiro do POPH – QREN
comparticipado pela FCT e pelo FSE.

Ao Duarte.

O Júri

Presidente

Doutor José Joaquim de Almeida Grácio
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

Vogais

Doutora Ana Paula Coelho Duarte
Professora Catedrática da Universidade da Beira Interior

Doutor Fernando Joaquim Fernandes Tavares Rocha
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

Doutor José António Ganilho Lopes Velho
Professor Associado com Agregação da Universidade de Aveiro (Orientador)

Doutora Ana Paula Nunes de Almeida Alves da Costa
Professora Auxiliar da Universidade da Beira Interior

Doutora Lídia Gil Catarino
Professora Auxiliar da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Doutora Ana Paula Gerardo Machado
Professora Adjunta do Instituto Politécnico de Tomar

Doutora Cecília de Melo Correia Baptista
Professora Adjunta do Instituto Politécnico de Tomar

Agradecimentos

Apesar desta tese não ter o formato mais convencional, faço questão de manter a tradição no que diz respeito aos agradecimentos.

Assim começo por dizer que este trabalho não teria sido possível sem a colaboração de algumas pessoas e instituições ou empresas e que pretendo neste momento expressar alguns agradecimentos.

Gostaria de manifestar o meu agradecimento ao Professor Doutor José António Ganilho Lopes Velho pelo apoio científico, o incentivo e a permanente disponibilidade que demonstrou durante a realização do Mestrado, o espaço inter Mestrado-Doutoramento e agora neste trabalho que me pareceu inicialmente um *puzzle* difícil de construir.

Relativamente aos materiais e equipamentos indispensáveis à execução desta investigação devo agradecer e sem qualquer ordem de preferência:

- à PradoKarton, em especial ao Eng. Antunes Rosa por ter gentilmente cedido os aditivos necessários para a preparação das caldas e permitido a utilização do equipamento no laboratório da empresa;
- ao Raiz, Instituto de Investigação da Floresta e Papel, por ter facultado o acesso a alguns equipamentos necessários à caracterização estrutural, óptica e física dos papéis revestidos;
- ao Grupo PortucelSoporcel por ter fornecido o papel base para os revestimentos.

Agradeço à Fundação para a Ciência e Tecnologia e ao Fundo Social Europeu o apoio financeiro através da concessão da bolsa de doutoramento SFRH/BD/29031/2006.

Gostaria de deixar aqui expressa a minha gratidão à minha colega e amiga Doutora Cecília Baptista pela preciosa colaboração e estímulo contínuos ao longo destes anos.

Quero agora agradecer aos meus Pais a disponibilidade e a ternura que tiveram para o Duarte que constituiu uma contribuição indispensável para a concretização deste trabalho.

Manifesto ainda o meu agradecimento a todos aqueles que directa ou indirectamente contribuíram para que conseguisse levar a bom termo este trabalho.

Finalmente, Obrigada Duarte por teres sido um bebé sossegado e por me teres sempre deixado trabalhar.

Palavras-chave

Papéis revestidos, minerais, modificadores reológicos, propriedades físico-mecânicas, imprimabilidade.

Resumo

O uso de minerais na indústria do papel remonta ao século XVIII, podem ser incorporados na estrutura fibrosa ou sob a forma de um revestimento. A aplicação dos minerais nos papéis de impressão e escrita tem, essencialmente, dois objectivos: minimizar os custos de produção e melhorar a aptidão à impressão.

O presente trabalho consistiu em estudar papéis revestidos com caldas onde estavam presentes diferentes modificadores reológicos e vários pigmentos minerais. O revestimento foi aplicado numa ou duas camadas e com um de dois ligantes: uma dispersão de copolímeros de estireno-butadieno e amido.

Um dos objectivos deste estudo residiu na avaliação do modo como as características e as concentrações dos pigmentos, dos modificadores reológicos e dos ligantes influenciam as propriedades finais dos papéis, nomeadamente as que estão directamente relacionadas com a imprimabilidade.

Outro objectivo era avaliar as propriedades finais dos papéis por métodos convencionais e por outras técnicas ou parâmetros e posteriormente correlacionar os resultados obtidos.

Como objectivo final pretendia-se verificar se as correlações estabelecidas revelavam o interesse das várias técnicas aplicadas e se estas se tornavam importantes na caracterização de papéis revestidos.

Os resultados permitiram-nos concluir que a formulação para uma calda óptima quer em termos de *runnability* quer em termos de *performance* do papel é muito difícil de obter e que as diferentes técnicas aplicadas se correlacionam bem e são muito úteis na avaliação do vasto leque de propriedades que é necessário considerar quando avaliamos papéis revestidos.

Assim, a escolha da composição da calda, do número de camadas ou da gramagem do revestimento deverá ser função das exigências do produto final procurando o melhor compromisso entre a qualidade de impressão, os custos de produção e o desempenho em máquina. Quanto à caracterização do papel, esta pode ser realizada usando várias técnicas. Para a sua optimização será necessário seleccionar, mais uma vez, em função das exigências do produto final as que revelam maior potencial para as propriedades chave.

Keywords

Coated papers, minerals, rheological modifiers, physical-mechanical properties, printability.

Abstract

Minerals are applied in paper industry for decades, incorporated into the fibrous structure or as a coating. The application of minerals in the printing and writing papers has essentially two objectives: to reduce production costs and to improve printability.

The present work consisted of studying coated papers with different coating colors formulations. Different rheological modifiers and mineral pigments were selected. The coating was applied in one or two layers, with one of two binders: a dispersion of styrene-butadiene copolymer and starch.

One objective of this study was the assessment of how the characteristics and concentrations of pigments, of rheological modifiers and binders influence the papers final properties, including those directly related to printability characteristics.

Another objective was to evaluate the paper final properties using conventional methods and other techniques or parameters and then correlate the results. Final aim was to verify the importance of the various techniques in the characterization of coated papers. The results allowed us to conclude that:

- the formulation for an optimum coating colour in terms of runnability and in terms of paper performances is very difficult to obtain;
- the different techniques applied correlate well and are very useful in evaluating the wide range of the properties that is necessary to consider.

Thus, the choice of the formulation, the number of layers or the coating weight should be function of the requirements of the final product looking for the best compromise between printing quality, production costs and runnability.

Paper characterization can be done using several techniques, for its optimization will be necessary to select the technique, depending on the requirements of the final product and its key properties.

ÍNDICE

| | |
|---|-----|
| LISTA DE FIGURAS | v |
| LISTA DE TABELAS | xiv |
| I. INTRODUÇÃO GERAL | 1 |
| I.1. Papéis Revestidos | 3 |
| I.1.1. Origem | 4 |
| I.1.2. Minerais | 4 |
| I.1.3. Revestimento | 6 |
| I.1.4. Processos de Produção | 8 |
| I.1.4.1. Deposição | 8 |
| I.1.4.2. Secagem | 10 |
| I.1.4.3. Calandragem | 11 |
| I.2. Propriedades dos Papéis Revestidos | 12 |
| I.2.1. Grau de Brancura | 13 |
| I.2.2. Brilho | 13 |
| I.2.3. Porosidade | 14 |
| I.2.4. Rugosidade | 14 |
| I.2.5. Absorção de Tinta | 15 |
| I.3. Referências Bibliográficas | 15 |
| II. MATERIAIS E MÉTODOS | 19 |
| II.1. Pigmentos | 20 |
| II.2. Aditivos | 24 |
| II.3. Suspensões | 27 |
| II.4. Caldas de Revestimento | 28 |
| II.4.1. Revestimentos com Carbonatos de Cálcio Natural, Precipitado e Misturas | 29 |
| II.4.2. Revestimentos com Carbonato de Cálcio Natural | 33 |
| II.4.3. Revestimentos com Caulino Grosseiro (K4) | 33 |
| II.4.4. Revestimentos com Caulino Fino (K2) | 34 |
| II.4.5. Revestimentos com Carbonato de Cálcio Precipitado (moído) | 34 |
| II.4.6. Revestimentos com Mistura de Carbonato de Cálcio Precipitado (moído) e Caulino Fino | 34 |
| II.4.7. Revestimentos com Carbonatos de Cálcio Precipitados (Albagloss e Opacarb) | 35 |
| II.4.8. Revestimentos Multicamada com Aluminas Trihidratadas | 35 |
| II.5. Caracterização dos Papéis Revestidos | 39 |
| II.6. Referências Bibliográficas | 41 |
| III. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 45 |
| III.1. Propriedades Porosimétricas – Porosimetria de Intrusão de Mercúrio | 46 |
| III.1.1. Introdução | 46 |

| | |
|---|-----|
| III.1.1.1. Porosidade do Papel | 47 |
| III.1.1.2. Porosidade Interna e Porosidade Superficial | 48 |
| III.1.1.3. Medição da Porosidade | 48 |
| III.1.2. Resultados | 50 |
| III.1.2.1. Papéis Revestidos com Carbonatos de Cálcio Natural e Precipitado | 51 |
| III.1.2.2. Papéis Revestidos com Caulino | 52 |
| III.1.2.3. Papéis Revestidos com Carbonato de Cálcio Precipitado e Caulino | 54 |
| III.1.2.4. Papéis Revestidos com Carbonato de Cálcio Precipitado | 55 |
| III.1.2.5. Papéis Revestidos com Carbonato de Cálcio Natural | 56 |
| III.1.3. Conclusões | 57 |
| III.1.4. Referências Bibliográficas | 57 |
| III.2. Propriedades Topográficas | 60 |
| III.2.1. Perfilometria | 60 |
| III.2.1.1. Introdução | 60 |
| III.2.1.2. Métodos de Avaliação da Topografia | 61 |
| III.2.1.3. Resultados | 64 |
| III.2.1.3.1. Rugosidade Bendtsen <i>versus</i> Perfilometria Mecânica | 65 |
| III.2.1.3.2. Perfilometria Óptica | 76 |
| III.2.1.3.2.1. Poros e Picos | 77 |
| III.2.1.3.2.1.1. Papéis Revestidos com Carbonato de Cálcio Precipitado, Caulino e Mistura | 77 |
| III.2.1.3.2.1.2. Papéis Revestidos com Carbonatos de Cálcio Precipitados | 78 |
| III.2.1.3.2.2. Modificadores Reológicos | 80 |
| III.2.1.4. Conclusões | 82 |
| III.2.1.5. Referências Bibliográficas | 84 |
| III.2.2. Microscopia Electrónica de Varrimento | 86 |
| III.2.2.1. Introdução | 86 |
| III.2.2.2. Índice de Rugosidade SRI (<i>Scanning Roughness Index</i>) | 89 |
| III.2.2.3. Resultados | 92 |
| III.2.2.3.1. Papéis Revestidos com Carbonatos de Cálcio Natural, Precipitado e Misturas | 93 |
| III.2.2.3.2. Papéis Revestidos com Caulino | 95 |
| III.2.2.4. Conclusões | 100 |
| III.2.2.5. Referências Bibliográficas | 101 |
| III.2.3. Microscopia de Força Atômica | 104 |
| III.2.3.1. Introdução | 104 |
| III.2.3.2. Modos de Operação das Técnicas de SPM– <i>Scanning Probe Microscopy</i> | 105 |
| III.2.3.3. Resultados | 107 |
| III.2.3.3.1. Rugosidade RMS, Histogramas e Mapas Topográficos | 108 |
| III.2.3.3.1.1. Papéis Revestidos com Carbonatos de Cálcio Natural, Precipitado e Misturas | 108 |
| III.2.3.3.1.2. Papéis Revestidos com Carbonato de Cálcio Precipitado | 113 |
| III.2.3.3.2. <i>Flooding</i> (Inundação) | 114 |
| III.2.3.3.3. Rugosidade da Superfície do Papel em Áreas Impressas | 118 |

| | |
|---|-----|
| III.2.3.4. Conclusões | 119 |
| III.2.3.5. Referências Bibliográficas | 120 |
| III.3. Propriedades Ópticas | 124 |
| III.3.1. Introdução | 124 |
| III.3.2. Resultados | 128 |
| III.3.2.1. Brilho | 128 |
| III.3.2.1.1. Papéis Revestidos com Carbonatos de Cálcio Natural, Precipitado e Misturas | 130 |
| III.3.2.1.2. Papéis Revestidos com Carbonatos de Cálcio Natural e Precipitado | 130 |
| III.3.2.1.3. Papéis Revestidos com Carbonato de Cálcio Precipitado, Caulino e Mistura | 132 |
| III.3.2.1.4. Papéis Revestidos com Carbonatos de Cálcio Precipitados | 133 |
| III.3.2.1.5. Papéis Revestidos com Caulino | 133 |
| III.3.2.1.6. Papéis Revestidos com Aluminas Trihidratadas - Multicamada | 135 |
| III.3.2.2. Brilho e Rugosidade | 138 |
| III.3.2.2.1. Papéis Revestidos com Carbonatos de Cálcio Natural, Precipitado e Misturas | 138 |
| III.3.2.2.2. Papéis Revestidos com Caulino | 140 |
| III.3.2.2.3. Papéis Revestidos com Aluminas Trihidratadas - Multicamada | 141 |
| III.3.2.3. Coeficiente Específico de Dispersão da Luz - CEDL | 142 |
| III.3.2.3.1. Papéis Revestidos com Carbonatos de Cálcio Natural, Precipitado e Misturas | 142 |
| III.3.2.3.2. Papéis Revestidos com Carbonatos de Cálcio Natural e Precipitado | 146 |
| III.3.2.3.3. Papéis Revestidos com Caulino | 148 |
| III.3.2.3.4. Papéis Revestidos com Carbonato de Cálcio Precipitado, Caulino e Mistura | 150 |
| III.3.2.3.5. Papéis Revestidos com Carbonatos de Cálcio Precipitados | 152 |
| III.3.3. Conclusões | 154 |
| III.3.4. Referências Bibliográficas | 155 |
| III.4. Propriedades Químicas da Superfície | 158 |
| III.4.1. Introdução | 158 |
| III.4.2. Impressão a Jacto de Tinta | 159 |
| III.4.3. Ângulo de Contacto | 161 |
| III.4.4. Energia de Superfície | 162 |
| III.4.5. Resultados | 163 |
| III.4.5.1. Papéis Revestidos com Caulino | 163 |
| III.4.5.1.1. Energia de Superfície | 165 |
| III.4.5.1.2. Ângulo de Contacto Estático | 166 |
| III.4.5.1.3. Volume da Gota | 168 |
| III.4.5.1.4. Diâmetro da Gota | 169 |
| III.4.5.1.5. Ângulo de Contacto Dinâmico | 172 |
| III.4.5.2. Papéis Revestidos com Carbonatos de Cálcio Precipitados | 173 |
| III.4.5.2.1. Energia de Superfície | 173 |
| III.4.5.2.2. Ângulo de Contacto Estático | 175 |

| | |
|---|-----|
| III.4.6. Conclusões | 177 |
| III.4.7. Referências Bibliográficas | 179 |
| III.5. Propriedades de Imprimabilidade | 181 |
| III.5.1. Introdução | 181 |
| III.5.2. Avaliação da Qualidade de Impressão | 183 |
| III.5.3. Resultados | 186 |
| III.5.3.1. Papéis Revestidos com Caulino | 188 |
| III.5.3.2. Papéis Revestidos com Carbonato de Cálcio Precipitado, Caulino e Mistura | 193 |
| III.5.3.3. Papéis Revestidos com Carbonatos de Cálcio Natural, Precipitado e Misturas | 194 |
| III.5.3.4. Papéis Revestidos com Aluminas Trihidratadas – Multicamada | 196 |
| III.5.3.5. Papéis Revestidos com Carbonatos de Cálcio Precipitados | 199 |
| III.5.4. Conclusões | 207 |
| III.5.5. Referências Bibliográficas | 209 |
| IV. CONCLUSÕES FINAIS | 215 |

LISTA DE FIGURAS

Figura I.1 – Esquema dos parâmetros envolvidos no desafio da melhoria da qualidade dos papéis revestidos.

Figura II.1.1 – Variação da absorção de óleo com a composição da mistura GCC/PCC.

Figura II.1.2 – Variação do índice de empacotamento com a composição da mistura GCC/PCC.

Figura II.1.3 – Absorção de óleo *versus* índice de empacotamento.

Figura II.2.1 – Representação esquemática da estrutura dos modificadores reológicos utilizados (Oliveira *et al.*, 2004b).

Figura II.4.1 – Máquina de revestir – Endupap.

Figura II.4.2 – Calandra de laboratório.

Figura III.1.1 – Dois tipos de porosidade, interna e superficial em papel não revestido.

Figura III.1.2 – Esquema de um porosímetro de intrusão de mercúrio (adapt. Reed, 1995).

Figura III.1.3 – Distribuição dimensional dos poros em papéis revestidos e no respectivo papel base (Velho e Santos, 2004).

Figura III.1.4 – Distribuição dimensional dos poros em papéis revestidos com uma calda contendo caulino (32,5%).

Figura III.1.5 – Distribuição dimensional dos poros em papéis revestidos com uma calda contendo caulino (30%).

Figura III.1.6 – Distribuição dimensional dos poros em papéis revestidos com uma calda contendo caulino e carbonato de cálcio precipitado (35%).

Figura III.1.7 – Distribuição dimensional dos poros em papéis revestidos com uma calda contendo carbonato de cálcio precipitado escalenoédrico – Albagloss (50%).

Figura III.2.1.1 – Esquemas dos métodos Parker Print-Surf (PPS) (a) e Bendtsen (b).

Figura III.2.1.2 – Esquema de um rugosímetro mecânico.

Figura III.2.1.3 – Princípio de funcionamento de um perfilómetro óptico (Wagberg e Johansson, 1993).

Figura III.2.1.4 – Correlação entre rugosidade Bendtsen e brilho do papel (Conceição *et al.*, 2002).

Figura III.2.1.5 – Rugosidade Bendtsen em função das diferentes formulações.

Figura III.2.1.6 – Variação da rugosidade Bendtsen em função das formulações (Velho e Santos, 2005).

Figura III.2.1.7 – Variação do parâmetro de rugosidade RZI em função das formulações (Velho e Santos, 2005).

Figura III.2.1.8 – Relação entre a rugosidade Bendtsen e o índice RZI (Velho e Santos, 2005).

Figura III.2.1.9 – Relação entre o volume específico e a rugosidade Bendtsen.

Figura III.2.1.10 – Relação entre a rugosidade Bendtsen e o volume específico.

Figura III.2.1.11 – Relação entre a rugosidade Bendtsen e as formulações das caldas de revestimento E – PCC escalenoédrico e A – PCC acicular.

Figura III.2.1.12 – Variação da rugosidade Bendtsen em função das formulações. E – PCC escalenoédrico e A – PCC acicular.

Figura III.2.1.13 – Comportamentos da rugosidade Bendtsen e do índice RZI de diferentes papéis revestidos em função das caldas de revestimento (Santos e Velho, 2005).

Figura III.2.1.14 – Relação entre as microrugosidades RZI e SRI. (35 – CMC35; 250 – CMC250) (Santos e Velho, 2005).

Figura III.2.1.15 – Relação entre a rugosidade Bendtsen e as formulações das caldas.

Figura III.2.1.16 – Relação entre RZI e a porosidade superficial medida por porosimetria de intrusão de mercúrio (volume de mercúrio intrudido na gama de poros de 7-15 μm) (Conceição *et al.*, 2004c).

Figura III.2.2.1 – Esquema de diferentes tipos de microscópios (Alberts *et al.*, 1989).

Figura III.2.2.2 – Imagens obtidas por microscopia electrónica de varrimento (SEM) de partículas de uma mistura de carbonato de cálcio precipitado de hábito escalenoédrico

com caulino (à esquerda) e de um *cluster* de carbonato de cálcio precipitado de hábito escalenoédrico (à direita).

Figura III.2.2.3 – Imagens obtidas por microscopia electrónica de varrimento (SEM) de partículas de carbonatos de cálcio precipitado de hábito escalenoédrico (PCC-E) (à esquerda) e acicular (PCC-A) (à direita).

Figura III.2.2.4 – Imagens obtidas por microscopia electrónica de varrimento (SEM) da superfície de papéis revestidos com carbonatos de cálcio precipitado de hábito escalenoédrico (PCC-E) (à esquerda) e de hábito acicular (PCC-A) (à direita) em cima e com uma mistura de PCC com caulino (à esquerda) e apenas com caulino grosseiro (à direita) em baixo.

Figura III.2.2.5 – Imagens obtidas por microscopia electrónica de varrimento (SEM) da superfície dos papéis revestidos com PCC escalenoédrico (esquerda), PCC acicular (direita) em cima e com a mistura caulino + PCC em baixo.

Figura III.2.2.6 – Micrografia SEM de um corte transversal de um papel revestido com uma calda de GCC.

Figura III.2.2.7 – Micrografia SEM de um corte transversal de um papel revestido com uma calda de PCC.

Figura III.2.2.8 – Relação entre o índice de rugosidade SRI e o brilho do papel.

Figura III.2.2.9 – Relação entre o índice de rugosidade RZI e o brilho do papel (Santos *et al.*, 2002).

Figura III.2.2.10 – Relação entre os índices de rugosidade SRI e RZI em papéis revestidos com carbonatos de cálcio.

Figura III.2.2.11 – Relação entre os índices de rugosidade SRI e RZI em papéis revestidos com caulino.

Figura III.2.2.12 – Índice de rugosidade SRI *vs.* porosidade superficial (adapt. Conceição *et al.*, 2004).

Figura III.2.2.13 – Rugosidade Bendtsen *vs.* índices de rugosidade SRI e RZI.

Figura III.2.2.14 – Rugosidade Bendtsen *vs.* índices de rugosidade SRI e RZI (Conceição *et al.*, 2004).

Figura III.2.2.15 – Relação entre o índice SRI e brilho do papel.

Figura III.2.2.16 – Relação entre o índice SRI e brilho de impressão.

Figura III.2.3.1 – Esquema de um microscópio de varrimento de sensor (Almeida, sd).

Figura III.2.3.2 – Detecção do encurvamento da viga (adapt. Almeida, sd).

Figura III.2.3.3 – Histograma da rugosidade RMS para papéis revestidos com a formulação G com 2 e 4 passagens na calandra.

Figura III.2.3.4 – Mapa topográfico para papéis revestidos com a formulação G.

Figura III.2.3.5 – Histograma da rugosidade RMS para papéis revestidos com a formulação 1 com 2 e 4 passagens na calandra.

Figura III.2.3.6 – Histograma da rugosidade RMS para papéis revestidos com a formulação 3 com 2 e 4 passagens na calandra.

Figura III.2.3.7 – Histograma da rugosidade RMS para papéis revestidos com a formulação 5 com 2 e 4 passagens na calandra.

Figura III.2.3.8 – Histograma da rugosidade RMS para papéis revestidos com a formulação P com 2 e 4 passagens na calandra.

Figura III.2.3.9 – Mapa topográfico para papéis revestidos com a formulação P.

Figura III.2.3.10 – Mapa topográfico dos papéis revestidos com formulação PCC - 30% sem calandragem.

Figura III.2.3.11 – Mapa topográfico dos papéis revestidos com a formulação PCC - 30% com calandragem (2 nips).

Figura III.2.3.12 – Resultados de AFM (rugosidade, número de "ilhas", volume total de *flooding*) para dois pigmentos e dois níveis de calandragem (Santos *et al.*, 2002b).

Figura III.2.3.13 – Relação entre brilho do papel e número de "ilhas"/ volume total de *flooding* em função de dois níveis de calandragem.

Figura III.2.3.14 – Relação entre o brilho do papel e o índice *steepness* (adapt. Velho e Santos, 2005).

Figura III.2.3.15 – Resultados rugosidade RMS para papéis revestidos (adapt. Velho e Santos, 2005).

Figura III.2.3.16 – Resultados rugosidade RMS e brilho de impressão para papéis revestidos.

- Figura III.3.1** – Reflexão por um espelho e por uma superfície difusora.
- Figura III.3.2** – Representação esquemática dos ângulos de incidência, de reflexão e transmissão (adapt. Vernhes, 2008).
- Figura III.3.3** – Brilho do Papel vs. Rugosidade Bendtsen.
- Figura III.3.4** – Relação entre o brilho do papel e as formulações das caldas de revestimento.
- Figura III.3.5** – Relação entre o brilho dos papéis revestidos e formulações com PCC e GCC.
- Figura III.3.6** – Relação entre o brilho dos papéis revestidos e formulações com PCC e caulino (Conceição *et al.*, 2004b).
- Figura III.3.7** – Relação entre o brilho dos papéis revestidos e formulações com PCC (Oliveira *et al.*, 2004).
- Figura III.3.8** – Relação entre o brilho dos papéis revestidos com caulino em formulações com diferentes composições (Conceição *et al.*, 2002).
- Figura III.3.9** – Relação entre SGI e porosidade superficial medida por porosimetria de intrusão de mercúrio (volume de mercúrio intrudido).
- Figura III.3.10** – Relação entre o brilho dos papéis revestidos e formulações com diferentes composições (Rodrigues *et al.*, 2005).
- Figura III.3.11** – Relação entre o brilho dos papéis revestidos e as formulações com diferentes composições.
- Figura III.3.12** – Relação entre o brilho dos papéis revestidos e as formulações com diferentes composições.
- Figura III.3.13** – Brilho do papel em função do índice de empacotamento e da rugosidade Rz.
- Figura III.3.14** – Brilho de contraste em função da rugosidade Rz na direcção longitudinal.
- Figura III.3.15** – Relação entre o índice de rugosidade SRI e o índice de brilho SGI (Conceição *et al.*, 2004a).
- Figura III.3.16** – Relação entre a rugosidade Bendtsen e o brilho do papel.

Figura III.3.17 – Volume de intrusão de mercúrio em poros com diâmetro médio $<1\mu\text{m}$ versus CEDL em função do nível de calandragem (Santos *et al.*, 2002).

Figura III.3.18 – Índice *Steepness* (poros $<1\mu\text{m}$) versus CEDL para 2 níveis de calandragem (Santos *et al.*, 2002).

Figura III.3.19 – Variação do coeficiente específico de dispersão da luz com o volume dos poros do revestimento.

Figura III.3.20 – Variação do CEDL, da absorção de óleo e da superfície específica com a formulação de revestimento.

Figura III.3.21 – Variação do CEDL com a formulação de revestimento – GCC.

Figura III.3.22 – Variação do CEDL com a formulação de revestimento – PCC.

Figura III.3.23 – Variação do CEDL com a formulação de revestimento – Caulino (Conceição *et al.*, 2002).

Figura III.3.24 – Relação entre o coeficiente específico de dispersão da luz e o volume dos poros do revestimento com diâmetro inferior a $1\mu\text{m}$ (Conceição *et al.*, 2002).

Figura III.3.25 – Coeficiente específico de dispersão da luz vs. volume de mercúrio intrudido.

Figura III.3.26 – Variação do CEDL em função das formulações de revestimento (Conceição *et al.*, 2004b).

Figura III.3.27 – Relação entre a espessura do revestimento e o coeficiente de dispersão da luz (Conceição *et al.*, 2004b).

Figura III.3.28 – Influência dos modificadores reológicos na espessura do revestimento (adapt. Oliveira *et al.*, 2004).

Figura III.3.29 – Influência dos modificadores reológicos na dispersão da luz (adapt. Oliveira *et al.*, 2004).

Figura III.4.1 – Esquema do ângulo de contacto.

Figura III.4.2 – Esquema do processo de molha de um sólido por um líquido.

Figura III.4.3 – Equilíbrio entre uma gota de líquido e a superfície de um sólido (Oittinen e Saarelma, 1998).

Figura III.4.4 – Esquema para o cálculo da energia de superfície (adapt. Oliveira *et al.*, 2004).

Figura III.4.5 – Evolução do ângulo de contacto até 4,8s, para as diferentes formulações de revestimento. A – Concentração de CMCs – 0,1%; B – Concentração de CMCs – 0,2% (Velho *et al.*, 2006).

Figura III.4.6 – Evolução do volume da gota até 4,8s, para as diferentes formulações de revestimento. A – Concentração de CMCs – 0,1%; B – Concentração de CMCs – 0,2%.

Figura III.4.7 – Evolução do diâmetro da gota até 4,8s, para as diferentes formulações de revestimento. A – Concentração de CMCs – 0,1%; B – Concentração de CMCs – 0,2% (Velho *et al.*, 2006).

Figura III.4.8 – Relação entre o coeficiente de espalhamento (ao fim de 1,9s e de 4,8s) e o carácter polar (razão entre a componente polar e a energia de superfície total) dos diferentes papéis revestidos. A – Concentração de caulino – 30%; B – Concentração de caulino – 32,5% (Velho *et al.*, 2006).

Figura III.4.9 – Ângulos de contacto com a água para os vários papéis.

Figura III.4.10 – Relação entre o ângulo de contacto (com água) e a componente polar da energia de superfície dos papéis revestidos

Figura III.4.11 – Relação componente polar / energia de superfície para os diferentes papéis revestidos

Figura III.5.1 – Exemplos de uma imagem bem definida e de uma imagem mal definida.

Figura III.5.2 – Imagens com e sem *feathering*: **A.** Original; **B.** Feather: 0 **C.** Feather: 10 **D.** Feather: 30

Figura III.5.3 – Exemplo de duas áreas Gamut – pontos de cor – papel de impressão e escrita; pontos pretos – papel fotográfico para *inkjet*.

Figura III.5.4 – Esquema de um processo de impressão a jacto de tinta.

Figura III.5.5 – Relação entre a área Gamut e a componente polar.

Figura III.5.6 – Variação do brilho de impressão em função da composição das caldas de revestimento.

Figura III.5.7 – Variação do brilho de contraste em função da composição das caldas de revestimento (Conceição *et al.*, 2002).

Figura III.5.8 – Variação do brilho de impressão com a composição da formulação.

Figura III.5.9 – Variação do brilho de contraste com a composição da formulação.

Figura III.5.10 – Relação entre o brilho de impressão, o brilho de contraste e o volume de poros dos revestimentos em função das formulações dos revestimentos.

Figura III.5.11 – Relação entre o brilho de contraste e a rugosidade do papel em função das formulações dos revestimentos.

Figura III.5.12 – Relação entre o índice de penetração de tinta e o volume de poros dos revestimentos em função das formulações dos revestimentos.

Figura III.5.13 – Relação entre o índice de penetração de tinta e o brilho de impressão em função das formulações dos revestimentos.

Figura III.5.14 – Relação entre o brilho do papel e o brilho de impressão.

Figura III.5.15 – Variação do brilho de contraste em função das formulações.

Figura III.5.16 – Relação entre a porosidade superficial e o brilho de impressão (adapt. Rodrigues *et al.*, 2005).

Figura III.5.17 – Resumo das propriedades dos papéis revestidos com PCC-E e PCC-A (Rodrigues *et al.*, 2005).

Figura III.5.18 – Brilho do papel em função da composição das caldas de revestimento.

Figura III.5.19 – Brilho de impressão em função da direcção de fabrico e da composição das caldas de revestimento.

Figura III.5.20 – Correlação entre o brilho de impressão e a espessura do revestimento.

Figura III.5.21 – Índice de penetração de tinta em função da direcção de fabrico e da composição das caldas de revestimento.

Figura III.5.22 – Macrorugosidade em função da composição das caldas de revestimento.

Figura III.5.23 – Microrugosidade em função da composição das caldas de revestimento.

Figura III.5.24 – Densidade óptica da impressão a preto.

Figura III.5.25 – *Sharpness* em função da composição das caldas de revestimento.

Figura III.5.26 – *Mottle* em função da composição das caldas de revestimento.

Figura III.5.27 – *Raggedness* em função da composição das caldas de revestimento.

Figura III.5.28 – Ganho em função da composição das caldas de revestimento.

Figura III.5.29 – Área Gamut em função da composição das caldas de revestimento.

LISTA DE TABELAS

Tabela II.1.1 – Propriedades dos pigmentos.

Tabela II.1.2 – Caracterização dos pigmentos.

Tabela II.4.1 – Composição das caldas GCC/PCC.

Tabela II.4.2 – Características das caldas.

Tabela II.4.3 – Condições de operação na máquina de revestir.

Tabela II.4.4 – Condições operacionais.

Tabela II.4.5 – Resumo dos papéis unicamada produzidos.

Tabela II.4.6 – Resumo dos papéis multicamada produzidos.

Tabela II.5.1 – Ensaio convencionais realizados nos papéis.

Tabela II.5.2 – Outros ensaios.

Tabela III.1.1 – Porosidade de diferentes papéis.

Tabela III.1.2 – Resultados para papéis revestidos com caulino (35%).

Tabela III.1.3 – Resultados para papéis revestidos com GCC.

Tabela III.2.1.1 – Parâmetros de rugosidade.

Tabela III.2.1.2 – Parâmetros de perfilometria mecânica (μm).

Tabela III.2.1.3 – Parâmetros de textura da superfície.

Tabela III.2.1.4 – Parâmetros relativos aos poros superficiais (vales) dos papéis revestidos.

Tabela III.2.1.5 – Parâmetros relativos aos picos para papéis revestidos.

Tabela III.2.1.6 – Parâmetros relativos aos poros superficiais (vales) dos papéis revestidos.

Tabela III.2.1.7 – Parâmetros relativos aos picos dos papéis revestidos.

Tabela III.2.1.8 – Parâmetros calculados para caracterização dos papéis revestidos.

Tabela III.2.1.9 – Variações obtidas nos parâmetros de caracterização (entre CMC35 e CMC250).

- Tabela III.2.1.10 – Parâmetros calculados para papéis revestidos com PCCs.
- Tabela III.2.1.11 – Variações obtidas em papéis revestidos com PCCs (entre CMC35 e CMC250).
- Tabela III.2.3.1 – Rugosidade RMS (em nm) em função da composição das caldas e dos níveis de calandragem.
- Tabela III.2.3.2 – Resultados AFM para os papéis revestidos com os pigmentos puros (GCC – G e PCC – P) (adapt. Velho e Santos, 2005).
- Tabela III.3.1 – Influência da forma da partícula do pigmento nas características ópticas de um papel revestido (adapt. Linderstrøm–Lang, 1997).
- Tabela III.3.2 – Coeficientes de correlação (r^2) entre SGI vs. SRI e RZI.
- Tabela III.4.1 – Valores das energias de superfície dos líquidos seleccionados (mN/m).
- Tabela III.4.2 – Resultados de energia de superfície a partir do ângulo de contacto estático (mN/m) (Velho *et al.*, 2006).
- Tabela III.4.3 – Coeficientes de absorção da gota.
- Tabela III.4.4 – Coeficientes de espalhamento da gota de água, para as diferentes formulações de revestimento.
- Tabela III.4.5 – Resultados do ângulo de contacto dinâmico ($^\circ$).
- Tabela III.4.6 – Resultados de energia de superfície a partir do ângulo de contacto estático (mN/m) (Velho *et al.*, 2004).
- Tabela III.4.7 – Ângulos de contacto entre os papéis revestidos e os diferentes líquidos (Velho *et al.*, 2004).
- Tabela III.5.1 – Energia de superfície de tintas de impressão a jacto de tinta.
- Tabela III.5.2 – Resultados de densidade óptica e de área Gamut.
- Tabela III.5.3 – Características dos papéis revestidos.

I. INTRODUÇÃO GERAL

A necessidade de comunicação sentida pelo Homem influenciou de modo inegável os avanços tecnológicos e as exigências relativamente à qualidade dos papéis e em particular no tocante às propriedades de imprimabilidade. A indústria do papel, que parecia estar ameaçada pelo desenvolvimento das comunicações digitais, sofreu pelo contrário um crescimento com o aumento do consumo de papel de impressão e escrita devido à banalização dos computadores pessoais e respectivas impressoras. Globalmente, nos últimos 15 anos o consumo de papel e cartão, na Europa, aumentou cerca de 2,6% ao ano e o *turnover* da indústria da pasta e papel da Europa aumentou de 40 para 75 biliões de euros entre 1991 e 2005 (www.cepi.org).

As revistas que podiam ter sido ultrapassadas pela televisão ou pela internet tornaram-se mais coloridas e atraentes e mais numerosas já que se criaram algumas para tratar temas novos como computadores, jogos ou comunicações digitais de uma forma geral. A publicidade, esta prolifera em suportes cada vez mais caros e de melhor qualidade, invadindo caixas de correio, *outdoors*, *mupis*,... etc. O sucesso das promoções depende do poder que um folheto ou cartaz tem para chamar a atenção do consumidor e um dos factores mais importantes, para alcançar este objectivo, é o contraste entre as imagens e o fundo do papel. Esse contraste que se consegue através das propriedades ópticas do papel, do brilho das tintas e da densidade óptica do filme de tinta atinge-se aplicando minerais no papel.

Os desafios com que, actualmente, os fabricantes de papéis revestidos se deparam podem resumir-se nestas três palavras: “mais por menos”. É necessário um revestimento com menos pigmentos minerais (mais fino), com menos custos e paralelamente com melhor desempenho na produção, nos processos de impressão e nos resultados finais da qualidade dos grafismos (figura I.1).

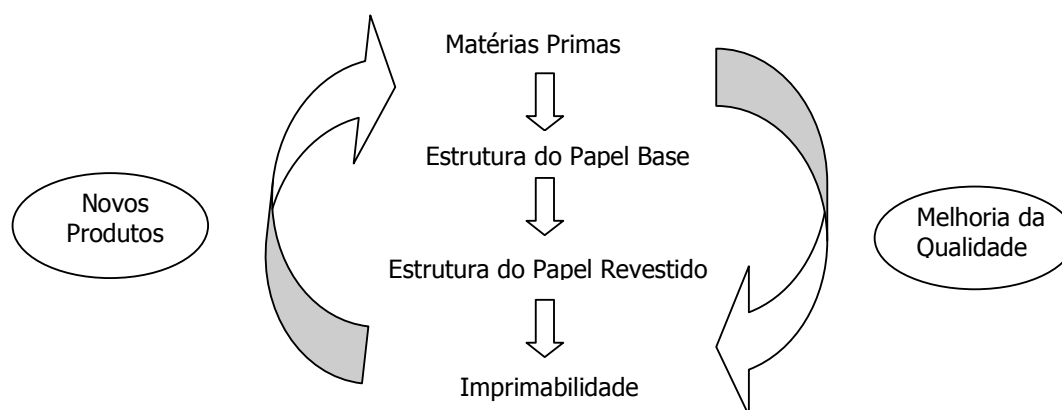


Figura I.1 – Esquema dos parâmetros envolvidos no desafio da melhoria da qualidade dos papéis revestidos.

Para fazer face a estas exigências os papéis devem ser cada vez mais rigorosamente produzidos e avaliados. Com este intuito é necessário aplicar técnicas de produção e de caracterização muito exactas. Foi tendo em conta este panorama e uma investigação realizada por Steven Loffler, em 2003, que se decidiu que a aplicação de técnicas na avaliação de papéis revestidos seria o tema deste trabalho. Depois de analisar de uma forma pormenorizada, o estado da investigação internacional em papéis revestidos, Steven Loffler recomendou que a pesquisa se centrasse, fundamentalmente, nas seguintes áreas:

- formulações com incorporação de novos componentes, com o objectivo de desenvolver papéis de impressão multifuncionais, com grande aptidão para a impressão digital;
- processos emergentes de produção – *spray*;
- desenvolvimento de técnicas para a caracterização dos papéis, nomeadamente, os destinados à impressão a jacto de tinta.

O objectivo principal deste trabalho foi, portanto, aplicar algumas técnicas, umas mais convencionais outras menos, com o intuito de caracterizar os papéis a diferentes escalas e verificar a adequação dessas técnicas ao controlo de qualidade do papel. Para além deste objectivo também se pretendia correlacionar os resultados obtidos de modo a tentar prever algumas propriedades em função de outras e assim garantir que as técnicas usadas tinham vantagens e aplicabilidade. Por fim, procurava-se conseguir, eventualmente, definir qual a(s) calda(s) mais vantajosa(s), no universo das que foram utilizadas para o revestimento de papéis destinados à impressão. Esta tarefa não foi concretizada no entanto obtiveram-se resultados interessantes com algumas formulações unicamada e multicamada de tal modo que com este trabalho nasceu, simultaneamente, um pedido provisório de patente designado: "*Composição de pigmentos e caldas de revestimento que a contém, para papel de impressão a jacto de tinta*" depositado no dia 16 de Setembro de 2009 com o nº 104748. A formulação que vai ser patenteada é a mistura de carbonato de cálcio escalenóedrico com caulino na proporção 80:20. Este tipo de patente não é inédito, já em 1989, nos EUA, foi registada a patente de um papel revestido com uma formulação especialmente concebida para a impressão a jacto de tinta (Hasegawa *et al.*, 1989).

I.1. Papéis Revestidos

O papel é constituído por uma rede de fibras de celulose com espaços vazios ou poros entre elas, sem esses espaços vazios, a celulose formaria um filme transparente e incapaz de absorver fluidos. A existência de poros no papel é fundamental, no entanto, estes não devem ser demasiadamente grandes, devendo ter um diâmetro inferior a $0,3 \mu\text{m}$ para não permitirem a penetração da tinta de uma face para a outra do papel (Williams, 1991). O tamanho dos poros é crítico para se conseguir uma boa opacidade e uma imprimabilidade adequada aos fins a que se destinam os papéis. Uma forma de reduzir o número e a dimensão dos poros e melhorar consideravelmente a opacidade é utilizar, na produção do papel, minerais que modificam a sua estrutura porosa, com a vantagem de diminuir o seu custo de produção. No entanto, para obter uma impressão com melhor qualidade, é necessário diminuir ainda a porosidade, o que se consegue revestindo o papel. Em geral, os minerais que são incorporados na massa fibrosa do papel designam-se por cargas e os que são depositados sobre a superfície do papel na forma de

revestimento são designados por pigmentos. Trata-se muitas vezes dos mesmos minerais, mas os pigmentos apresentam-se com uma granulometria mais fina, com um maior grau de pureza e são habitualmente mais brancos. Como estes últimos são mais finos têm maior poder de cobertura, melhorando não só a opacidade e o grau de brancura (porque permitem uma maior difusão da luz), mas também o brilho (principalmente após a calandragem) e a imprimabilidade do papel.

O revestimento consiste na deposição de uma camada de minerais de granulometria muito fina - pigmentos, que alteram a superfície do papel e melhoram a sua aptidão à impressão. As melhorias que ocorrem com a introdução de minerais na forma de cargas ou de pigmentos não se limitam à impressão. A formação da folha torna-se mais regular, a opacidade aumenta e a transmissão de luz decresce. A contribuição dos minerais, quer em massa, quer na superfície, para a qualidade da impressão deriva fundamentalmente da sua influência na porosidade do papel.

I.1.1. Origem

A origem do papel revestido é desconhecida, embora se saiba que os árabes revestiam as folhas de papel, em ambas as faces, com pasta de amido a fim de melhorar a aparência final e a aptidão à escrita. Algumas referências históricas indicam que foram feitos esforços no sentido de revestir papel com minerais, há algumas centenas de anos. Porém, até 1850, o volume de produção era praticamente insignificante. Na segunda metade do século XIX a situação alterou-se com o desenvolvimento de alguns processos mecânicos. O pigmento mais utilizado era o caulino de origem inglesa e o ligante era a cola animal (Hagemeyer, 1983).

I.1.2. Minerais

A escolha dos minerais para aplicar no papel é feita em função das características técnicas que estes apresentam, do seu preço e do local de extracção. Este último factor explica as diferenças que existem nos padrões de consumo das indústrias papeleiras na Europa, nos EUA. e ainda na Ásia, onde dominam os talcos provenientes das grandes reservas existentes na China.

Desde os anos 60 do século XX que, na Europa, o carbonato de cálcio natural - GCC (carbonato de cálcio moído ou micronizado) é utilizado na indústria do papel como carga,

mas só mais tarde começou a ser usado como pigmento, por volta do início dos anos 80 (Ishley, 1998). A sua utilização como pigmento tem vindo a aumentar, por se ter verificado que é mais conveniente do que o caulino no processo alcalino de fabrico de papel. Os carbonatos de cálcio naturais são extraídos de rochas constituídas principalmente pelos minerais: calcite (CaCO_3) que cristaliza no sistema trigonal, aragonite (CaCO_3) que cristaliza no sistema ortorrômbico e dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). Estes apresentam partículas, quando moídos, de forma romboédrica (Delgado, 1995).

A indústria papelreira também utiliza carbonato de cálcio precipitado – PCC, produzido por diferentes processos, alguns deles usando como matéria prima o próprio carbonato de cálcio natural. O carbonato de cálcio precipitado pode ser obtido como produto principal da reacção ou como subproduto, tendo sido produzido pela primeira vez em Birmingham, em 1850, e destinando-se quase exclusivamente a aplicações farmacêuticas (Chegwidden, 1997). Para sintetizar o PCC, é seleccionado carbonato de cálcio de elevado grau de pureza (95% de CaCO_3), que é calcinado de modo a produzir dióxido de carbono e óxido de cálcio. O dióxido de carbono é então arrefecido, depurado (se houver necessidade de remover contaminantes) e armazenado para posterior utilização na síntese do PCC. O óxido de cálcio é disperso em água sob controlo rigoroso das condições de dispersão para produzir uma suspensão de hidróxido de cálcio que será posteriormente submetida a uma crivagem para eliminar impurezas e algum óxido de cálcio que não tenha reagido. Na produção de PCC, a pureza, a dimensão das partículas, a concentração e a temperatura da suspensão exercem uma grande influência nas propriedades físicas do produto final. Os PCCs mais comuns, à base de calcite trigonal, apresentam partículas com hábitos distintos: romboédrico, prismático ou escalenoédrico. Nos PCCs à base de aragonite ortorrômbica, os hábitos das partículas mais vulgares são o prismático alongado ou acicular. O hábito das partículas do PCC é função das condições de precipitação do carbonato de cálcio tais como: concentração, perfil de temperatura, tipo e grau de agitação, pH, pressão da corrente gasosa na etapa de carbonação e o uso de alguns aditivos. Por exemplo, a precipitação de aragonite é promovida pela presença de pequenas quantidades de outros catiões bivalentes ou iões sulfato (Ishley, 1998).

Em Portugal, existem reservas muito grandes de calcários, estando os seus depósitos distribuídos pelos distritos de Coimbra, Leiria, Santarém, Lisboa, Setúbal e Faro. As melhores variedades de calcário que podem ter utilização no papel, em Portugal, são os calcários litográficos e sublitográficos pertencentes ao Jurássico e mais especificamente ao Batoniano, os quais têm grande desenvolvimento nas Serras do Sicó, dos Candeeiros e

no planalto de Santo António. Quanto ao mármore, a melhor variedade é o branco sacaróide, que ocorre particularmente na região de Borba - Vila Viçosa - Estremoz (Delgado e Gomes, 1989).

I.1.3. Revestimento

O revestimento do papel já se efectuava em 1950 em empresas especializadas. Estas estavam separadas das fábricas de papel e faziam parte do sector da transformação. O papel base ou suporte era adquirido em bobines e posteriormente era revestido em máquinas lentas (50 a 80 m/min) que aplicavam a calda (suspensão aquosa de minerais e outros aditivos) em excesso e igualizavam a superfície com a ajuda de um jogo de escovas. A secagem era conseguida através da passagem da folha revestida numa câmara aquecida. Este processo era extremamente dispendioso e a procura dos papéis produzidos era muito limitada.

Depois de 1950, vários equipamentos mecânicos começaram a ser instalados em fábricas de papel, quer na máquina de papel, quer em máquinas diferentes. Esta inovação permitiu aumentar a produção e tornou o papel revestido num material de grande consumo. A maioria dos papéis revestidos para impressão é produzida em máquinas de revestimento integradas nas máquinas de papel. Contrariamente, os revestimentos funcionais que têm por objectivo tornar, por exemplo, os papéis resistentes à humidade e aos óleos ou gorduras, são muitas vezes manufacturados em equipamentos separados.

Distinguem-se três tipos principais de papéis revestidos:

- os revestidos "clássicos" que são caracterizados por um revestimento mineral com uma gramagem de 20 a 30 g/m² por face do papel. São produzidos em máquinas que distribuem e igualizam o excesso de calda recorrendo a uma lâmina de ar, muito plana e fina, convenientemente orientada e que age como um "raspador". A secagem já não ocorre em câmaras aquecidas mas sim em túneis. As instalações têm sempre duas cabeças de revestimento, uma para cada face do papel, associadas a um túnel com dupla circulação de ar cuja eficácia é por vezes melhorada com secagem por infravermelhos. O suporte é geralmente constituído apenas por pasta química e a velocidade de produção é lenta, podendo variar entre 2 e 300 m/min;

- os revestidos "modernos" que se caracterizam por um revestimento mineral com gramagem compreendida entre 10 e 20 g/m² por face. A deposição do revestimento é

efectuada em máquinas que removem o excesso de calda com uma lâmina de aço que forma com o suporte um ângulo regulável. A secagem dá-se em túneis com ar quente ou, mais frequentemente, em cilindros metálicos cobertos com *hottes* individuais, onde é injectado ar quente sob pressão. Neste caso, as máquinas contam, também, com duas cabeças de revestimento e dispositivos de secagem. O suporte é constituído por pasta química à qual pode, eventualmente, ser adicionada uma pequena quantidade de pasta mecânica. A velocidade de produção é elevada atingindo várias centenas de metros por minuto;

- os revestidos "leves" ou "LWC" (*Lightweight Coated*) caracterizam-se por um revestimento mineral com uma gramagem que varia entre 5 e 10 g/m² por face. Estes papéis foram durante muito tempo produzidos a uma velocidade modesta (350 m/min) nas máquinas de papel onde eram colocados uns dispositivos de deposição de calda. Estes sistemas eram montados a meio da secaria e consistiam num determinado número de rolos em que o último revestia o suporte. A deposição era feita simultaneamente nas duas faces e a eliminação da água era assegurada pela secaria normal da máquina. Actualmente este tipo de revestimento é realizado em máquinas semelhantes às que se utilizam nos revestimentos "modernos". O suporte para este tipo de papel pode conter de 50 a 70% de pasta mecânica e os pigmentos mais utilizados são o carbonato de cálcio, o caulino e o talco.

A gramagem dos papéis revestidos "clássicos" situa-se, geralmente, acima de 120 g/m². No caso dos revestidos "modernos" pode variar entre 70 e 130 g/m² mas, mais vulgarmente, varia entre 70 e 90 g/m². No caso dos revestidos LWC pode variar entre 35 e 80 g/m².

Os papéis com revestimento de elevada gramagem apresentam superfícies brilhantes que foram durante muito tempo atractivas para os utilizadores. Todavia, actualmente o aspecto mate é muito apreciado pelos consumidores. Todos estes papéis podem ser ou não calandrados, mas como sucede nos papéis não revestidos, a calandragem, ao favorecer o brilho, prejudica o grau de brancura e a opacidade. Os papéis podem ser revestidos nas duas faces ou apenas numa, consoante a sua função. Os papéis revestidos de um único lado são usados principalmente em etiquetas; os outros papéis revestidos são consumidos na produção de revistas, catálogos ou em suportes publicitários.

I.1.4. Processos de Produção

Ultimamente, algumas investigações têm vindo a produzir resultados no sentido de otimizar a produção de papéis de elevada qualidade de impressão com uma diminuição na gramagem do revestimento (Pajari *et al.*, 2003; Ahn e Bousfield, 2002; Bousfield, 2000).

I.1.4.1. Deposição

Os principais processos de deposição da calda sobre o papel suporte são: *cast coating*, sistema de rolo(s), sistema de lâmina de ar (ou faca de ar), sistema de lâmina ou *size press*. Estes processos podem ser utilizados independentemente ou em combinação e a sua descrição é feita de seguida e por ordem cronológica de aplicação na indústria do papel (Hagemeyer, 1983).

Cast coating

Os papéis revestidos com acabamento ultrafino são produzidos por este processo que foi desenvolvido por Donald Bradner em 1927 (patente registada em 1929). A gramagem do revestimento pode variar entre 15 e 37 g/m² por face, podendo uma parte desse revestimento constituir uma *pré-couche*, o revestimento apresenta um elevado *bulk* e exibe uma maior apetência para as tintas de impressão do que os outros (Casey, 1965). Neste processo, o banho de revestimento é aplicado numa das faces do papel que é imediatamente pressionada contra uma superfície aquecida e altamente polida até secagem completa, sendo esta operação muito delicada, porque se deve manter o papel perfeitamente imóvel durante todo o tempo de secagem. A calandragem neste processo é dispensada, já que a superfície revestida apresenta um elevado brilho.

Esta forma de revestir representa elevados custos de produção e é extremamente lenta. A velocidade varia entre 30 e 90 m/min, porque a temperatura de secagem não deve exceder os 100° C, a fim de se evitar a formação de vapor que poderia causar depressões na superfície do papel.

Sistema de rolos

O desenvolvimento do revestimento com rolo teve grande impacto na evolução da tecnologia de revestimento. As características de operação e o elevado teor de sólidos das caldas exigiram um melhor conhecimento da reologia das suspensões e dos factores que a influenciam. Após cinco anos de estudos realizados por Massey, que registou a patente em 8 de Agosto de 1933, o primeiro equipamento deste tipo foi instalado nos EUA, na *Consolidated Water Power and Paper Company*. O equipamento consistia num conjunto de 25 rolos de diferentes diâmetros que revestiam simultaneamente as duas faces do papel. As caldas continham entre 40 e 65% de sólidos, as gramagens de revestimento podiam variar entre 3 e 22 g/m² por face e a velocidade de aplicação atingia 550 m/min em papéis LWC (Kaulakis, 1965). Este sistema permite aplicações a velocidades que podem variar entre 500 m/min e 1500 m/min. Os rolos aplicadores são revestidos com borracha ou, mais raramente, com poliuretano (Linnonmaa e Trefz, 2000).

Sistema de lâmina de ar (ou faca de ar)

Este processo foi introduzido na indústria papeleira no fim dos anos 30 em simultâneo com o desenvolvimento de sistemas de secagem de elevada capacidade. A velocidade de aplicação variava entre 122 e 305 m/min, embora este equipamento tivesse potencial para atingir velocidades mais elevadas, estando apenas limitado pela capacidade dos sistemas de secagem.

Neste equipamento existem quatro componentes: um "fornecedor" de ar, um sistema de aplicação da calda em excesso, um jacto de ar que remove o excesso do banho e um sistema de recuperação de calda.

As principais vantagens de um equipamento de lâmina de ar são a sua versatilidade, quanto à larga gama de papéis base que permite revestir e a flexibilidade das condições de operação. A desvantagem mais importante que apresenta é necessitar de um teor de sólidos relativamente reduzido (30 a 50%). Estes equipamentos têm sido, frequentemente, utilizados no revestimento de cartões e são em geral acompanhados de um sistema de rolo aplicador colocado antes da lâmina de ar. Os revestimentos obtidos são lisos mascarando muito bem as irregularidades do papel base (Linnonmaa e Trefz, 2000).

Sistemas de lâmina

Este sistema é dos mais utilizados, mas é curioso verificar que nos dez primeiros anos da sua existência (1945-1956) não recebeu grande atenção por parte dos industriais. Existe um grande número de equipamentos diferentes com sistemas de lâmina. O modelo - *Bent Blade Coater* - permite variar a gramagem do revestimento numa grande amplitude, movimentando a lâmina de modo a regular o ângulo que faz com a folha de papel, ou aplicando uma pressão mais ou menos elevada na própria lâmina.

Size press

Este conceito de aplicação foi implementado com sucesso em meados dos anos 50 do século XX. Actualmente, este método é sobretudo utilizado na *pré-couche* em sistemas de dupla deposição ou em papéis com apenas uma camada de revestimento, também designados por papéis semi-revestidos.

As caldas que se aplicam neste equipamento requerem maior quantidade de ligante do que as caldas aplicadas noutros processos, devido à elevada capacidade de absorção que o papel apresenta no momento em que é realizado o revestimento (entre a pré-secaria e a pós-secaria, quando o papel tem cerca de 98% de secura). Esta forma de revestir revela, relativamente às outras, um custo mais elevado e uma menor eficiência. O revestimento neste tipo de equipamento apresenta resultados pouco interessantes em termos de lisura, brilho do papel e brilho de impressão, todavia são resultados satisfatórios no que diz respeito à porosidade, ao grau de brancura e à opacidade (Bailey e Bown, 1990).

I.1.4.2. Secagem

O processo de consolidação do revestimento é complicado e influenciado por muitos factores, incluindo a composição da calda, as características do papel suporte (capacidade de absorção e rugosidade) e as condições de secagem. Durante a secagem, a estrutura do revestimento sofre processos de contracção e de migração que afectam as propriedades finais do papel (Sand *et al.*, 2009a, 2009b; Bemada e Bruneau, 1997; Stanislawski e Lepoutre, 1996; Lepoutre, 1989).

A operação de secagem é fundamental num processo de revestimento. A razão para essa importância reside no facto da direcção e da força da remoção da água influenciarem fortemente a migração do ligante. A distribuição do adesivo na estrutura do revestimento é determinante da qualidade do papel revestido e está directamente relacionada com as suas propriedades ópticas, físicas e de aptidão à impressão.

A desidratação inicia-se no momento da aplicação da calda no papel base - a migração dá-se imediatamente pelos poros do papel; antes da secagem, a evaporação parece ser desprezável quando se compara com a drenagem para o interior do papel suporte (Lepoutre, 1989). Para reduzir o fenómeno de migração da água e, por consequência, do ligante, utilizam-se retentores de água, tais como a carboximetilcelulose (CMC), especialmente quando são usados ligantes do tipo látex.

Durante a secagem, que em geral é feita por circulação de ar quente num túnel onde a folha circula suportada pela acção do ar, ocorre a remoção de água por evaporação que arrasta o ligante para a camada superior do revestimento (Kline, 1991). O enriquecimento em adesivo dos limites inferior e superior do revestimento deve-se a estes dois fenómenos de deslocação.

Estas migrações dependem do teor de sólidos da calda, da colagem superficial do papel base, da presença de agentes de retenção e, finalmente, da velocidade com que a estrutura se solidifica. Os mecanismos de drenagem tornam-se mais difíceis à medida que o revestimento se consolida, impedindo o fluxo das partículas (Lepoutre, 1991).

A distribuição das partículas de pigmento e ligante depende de diferentes parâmetros e é fundamental para a qualidade do produto final. Os factores que influenciam o arranjo das partículas são os seguintes (Lepoutre, 1989 e 1991):

- forma e distribuição dimensional das partículas;
- características dos aditivos;
- capacidade de absorção do papel suporte;
- interacções coloidais;
- condições de secagem;
- calandragem.

I.1.4.3. Calandragem

A calandragem é uma operação mecânica que envolve temperatura e pressão, com o objectivo de alterar a estrutura superficial do papel revestido, a fim de melhorar a sua

imprimabilidade. A resposta do papel à calandragem depende das propriedades do papel suporte e da camada de revestimento, existindo um ponto crítico a partir do qual qualquer alteração nas propriedades do papel e/ou do revestimento causa maior degradação do que melhoria na qualidade do produto final (Hagemeyer, 1983).

Se a estrutura do revestimento não for uniforme, a calandragem ou supercalandragem ampliará a não uniformidade, por exemplo, as áreas com maior quantidade de ligante irão desenvolver um brilho menor do que as áreas adjacentes e o papel apresentará um aspecto "manchado" (Smook, 1982).

Os papéis revestidos, nos quais se utilizou látex como ligante na calda, originam melhores resultados nesta operação, em termos de brilho e lisura (objectivos primordiais), do que aqueles onde foram utilizados colóides naturais como sejam a caseína ou o amido. Esta diferença deve-se a uma maior contracção durante a secagem por parte dos colóides naturais (Casey, 1983).

A alteração mais importante que ocorre nesta fase da produção de papel revestido é a compactação da camada de revestimento, aumentando a sua densidade. Contudo, esta modificação pode ser desfavorável a algumas propriedades como a compressibilidade do papel, o grau de brancura e a rigidez. A temperatura elevada nas calandras também pode afectar intensamente a compressibilidade do papel, mas favorece a deformação das fibras e da camada de revestimento, fechando mais a estrutura superficial, aumentando consequentemente o brilho e a lisura. Esta operação é fundamental quando se trata de um papel destinado à impressão rotográfica (LaFaye *et al.*, 1988).

I.2. Propriedades dos Papéis Revestidos

Podemos citar alguns factores que influenciam as propriedades dos papéis e, nomeadamente, as suas características de imprimabilidade (Coma, 1982) que pela natureza deste trabalho, se revelam mais interessantes:

- composição fibrosa
- grau de refinação
- orientação das fibras
- prensagem
- calandragem

Estas influências podem ser atenuadas através do revestimento dos papéis. Nos papéis revestidos destinados fundamentalmente à impressão, as propriedades mais importantes são as de superfície, que estão directamente relacionadas com o aspecto, assumindo as características físico-mecânicas um papel secundário. Assim, consideraram-se como propriedades fundamentais: o grau de brancura, o brilho, a porosidade, a rugosidade ou lisura e a absorção de tinta.

I.2.1. Grau de Brancura

O grau de brancura é definido como a reflectância difusa no azul medida no comprimento de onda de 457 nm. O grau de brancura de um papel revestido depende do grau de brancura do papel base. Este deve ser o mais próximo possível do grau de brancura do revestimento depois de seco, a fim de evitar um efeito manchado. Em geral, um aumento de 10 a 13 pontos na brancura ISO do papel base proporciona um incremento de 5 a 10 pontos na brancura ISO do papel revestido. Uma maior gramagem do revestimento, um revestimento multicamada e o uso de pigmentos de elevada opacidade podem reduzir a influência do grau de brancura do papel base.

Não são apenas os componentes duma calda que influenciam o grau de brancura dum papel revestido, mas também a proporção de cada um na formulação. A dimensão das partículas também influencia o grau de brancura final do papel, aumentando este à medida que diminui o diâmetro esférico equivalente. Quanto aos ligantes, os sintéticos (látexes) fornecem uma cor mais favorável do que os naturais e, quanto menor for a quantidade de ligante utilizada, melhor é o grau de brancura alcançado (Hagemeyer, 1983).

I.2.2. Brilho

O brilho do papel determina a sua qualidade como suporte de impressão, tendo uma grande influência no brilho de impressão, do que a própria absorção de tinta.

Os factores que alteram o brilho do papel revestido são a dimensão das partículas dos pigmentos, a sua morfologia, a sua orientação, o tipo e a quantidade de ligante e o grau de cobertura do papel base. As partículas do pigmento de dimensão reduzida tendem a empacotar bem e a produzir uma superfície micro-rugosa com grande potencial para

favorecer o brilho. Os ligantes sintéticos permitem um maior desenvolvimento do brilho do que os ligantes naturais.

I.2.3. Porosidade

A porosidade é necessária para permitir a penetração das tintas de impressão e é um parâmetro fundamental na caracterização do papel intervindo na definição da maior parte das suas propriedades físicas.

I.2.4. Rugosidade

A rugosidade apresenta uma grande importância nos papéis revestidos porque quanto menor esta for, melhor será o contacto entre o papel e o sistema impressor aquando da impressão. A área de contacto entre o papel e a matriz impressora pode ser alterada através da proporção de monómero macio no ligante, porque este influencia a compressibilidade do revestimento. O contacto e a compressibilidade são factores primordiais no processo de rotogravura, onde a matriz de impressão é em baixo relevo (Gonçalves, 1987). Esta propriedade é determinada de acordo com o fluxo de ar que se escapa entre a superfície do papel e um sensor, sendo função do volume de vazios que o papel possui na sua estrutura superficial.

Esta é uma característica drasticamente influenciada pela calandragem e depende muito da compressibilidade do papel. Outros factores com importância nos resultados desta propriedade são as quantidades de ligantes e de coligantes, que à medida que aumentam, provocam um incremento na rugosidade do papel (Stephan, 1991). Sempre que se fala em rugosidade, podem distinguir-se a microrugosidade e a macrorugosidade. Atribui-se a macrorugosidade a uma fraca dispersão das fibras, à rugosidade do papel suporte e à insuficiência de revestimento ou calandragem. A microrugosidade deve-se, fundamentalmente, à distribuição dimensional das partículas do pigmento, à forma das partículas, ao tipo de ligante, à temperatura e ao tempo de secagem e, ainda, à gramagem do revestimento (Lee, 1974).

I.2.5. Absorção de Tinta

Um grande número de parâmetros afecta a absorção de tinta de um papel revestido, sendo a quantidade de ligante um dos mais significativos. Quanto menor for o teor de adesivo, maior será a capacidade que o papel apresenta para absorver a tinta. Outro factor relevante é o tipo de pigmento: se o empacotamento das partículas não for muito denso, a absorção de tinta aumenta, melhorando a penetração e a secagem desta (Hagemeyer, 1983). Esta característica está directamente relacionada com a porosidade que aumenta, geralmente, à medida que o índice de empacotamento dos pigmentos diminui (Engström e Rigdahl, 1992).

I.3. Referências Bibliográficas

Ahn, S. e Bousfield D.W., (2002), Coating Consolidation Rate: A New Test Method and Model, *Proc. TAPPI Coating Conference*, Orlando - EUA, pp 419-430.

Bailey, D.F. e Bown, R., (1990), A European View of the Use of Pigments at the Size Press, *Tappi Journal*, 73(9): 131-136.

Bemada, P. e Bruneau, D., (1997), Drying of a Paper Coating: Experimental Study and Modelling, *Drying Technology*, 15(9): 2061-2087.

Bousfield, D.W., (2000), The Rupture and Stability of Thin Fluid Layers, *Proc. International Printing & Graphic Arts Conference*, pp 285-298.

Casey, J.P., (1965), Tappi Monograph Series 28, Tappi Press, Atlanta - EUA.

Casey, J.P., (1983), Pulp and Paper - Chemistry and Chemical Technology, vol. IV, 3ª Ed., Editor, John Wiley & Sons, Inc., NY - EUA.

Chegwidden, J., (1997), Minerals in Papermaking - Worldwide Market Analysis, *Proc. Pira International Conference*, Manchester - Reino Unido.

Coma, F.A., (1982), Influencia de Parametros de la Fabricacion del Papel en sus Caracteristicas Fisico-mecanicas y su Relacion con el Arrancado en la Impresion Offset, Esc. Téc. Superior de Ingenieros Industriales de Terrassa - Universidade de Barcelona, Barcelona - Espanha, Tese de Doutoramento.

Delgado, H., (1995), Potencialidades de Carbonatos de Cálcio Portugueses para Aplicação como Carga no Papel, Universidade de Aveiro, Aveiro - Portugal, Tese de Doutoramento.

Delgado, H. e Gomes, C., (1989), Algumas Considerações sobre Carbonatos de Cálcio na Indústria do Papel: Perspectivas em Portugal, *Geociências - Revista da Universidade de Aveiro*, 4 (2), Aveiro - Portugal.

Engström, G. e Rigdahl, M., (1992), The Use of some PCC Grades as Coating Pigments, *Nordic Pulp Paper Research Journal*, 2: 90-101.

Gonçalves, A.C., (1987), Efeito de Compressibilidade do Revestimento do Papel na Qualidade da Impressão em Rotogravura, *O Papel*, 5: 41-46.

Hagemeyer, R.W., (1983), Pigment Coating em *Pulp and Paper - Chemistry and Chemical Technology*, vol. IV, 3ª Ed., J.P. Casey Editor, John Wiley & Sons, NY - EUA.

Hasegawa, M., Tamura, S., Wakashima, T. e Sugiyama, I., (1989), USA Patent 4877678.

Ishley, J.N., (1998), Precipitated Calcium Carbonate for Paper Coating em *Pigments for Paper*, Tappi Press, Atlanta - EUA.

Kaulakis, F., (1965), Tappi Monograph Series 28, Tappi Press, Atlanta – EUA.

LaFaye, J.F., Maume, J.P., Schwob, J.M. e Chiodi, R., (1988), The Effect of some Coating Variables on Gravure Print Quality Using Lightweight Coated Paper, *Tappi Journal*, 12(63): 63-69.

Lee, D.I., (1974), A Fundamental Study on Coating Gloss, Dow Chemical Co., Midland - EUA.

Lepoutre, P., (1979), The Consolidation of a Paper Coating, *Pulp & Paper Canada*, 80(2): 98-101.

Lepoutre, P., (1989), The Structure of Paper Coatings: an Update, *Progress in Organic Coatings*, 17: 89-106.

Lepoutre, P., (1991), Shrinkage Phenomena during the Consolidation of Coating Structure, ARSPN, Grenoble - França.

Linnonmaa, J. e Trefz, M., (2000), Pigment Coating Techniques em *Pigment Coating and Surface Sizing of Paper - Papermaking Science and Technology*, vol. 11, Lehtinen, E. (Eds.), Fapet Oy, Jyvaskyla - Finlândia.

- Loffler, S., (2003), *Advances in Paper Coating*, Gottstein Fellowship Report, 45 p.
- Pajari H., Mansikka-aho, J., Ketoja, J. e Bousfield, D.W., (2003), *Blade Coating with Free Jet Applicator: Modeling and Experiments*, *Proc. 2003 Advanced Coating Fundamentals Symposium*, pp 243-253.
- Sand, A., Hjelt, T. e Toivakka, M., (2009a), *Colloidal Interactions and Particle Clustering in Consolidating Pigment Coating Layers*, *Proc. Papermaking Research Symposium 2009*, Kuopio - Finlândia.
- Sand, A., Toivakka, M. e Hjelt, T., (2009b), *Influence of Colloidal Interactions on Pigment Coating Layer Structure Formation*, *Journal of Colloid and Interface Science*, 332(2): 394-401.
- Smook, G.A., (1982), *Handbook for Pulp and Paper Technologists*, 2ª Ed., Tappi Press, Atlanta - EUA.
- Stanislawska, A. e Lepoutre, P., (1996), *Consolidation of Pigmented Coatings: Development of Porous Structure*, *Tappi Journal*, 79 (55): 117-125.
- Stephan, A., (1991), *Influencia de la Estructura Superficial en el Brillo del Estucado*, *Investigación y Técnica del Papel*, 108, Madrid - Espanha.
- Williams, D., (1991), *Why Coat Paper?*, *Paper*, 215 (3), 1 p.

II. MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho teve como objectivo produzir papéis revestidos utilizando várias caldas e estudar as propriedades finais desses papéis.

Nos papéis produzidos neste trabalho, com uma ou duas camadas, o papel base utilizado foi um papel *offset* com 100 g/m². A gramagem do revestimento variou entre 2 g/m² e 15 g/m² por face, mantendo-se constantes as seguintes condições de operação:

- velocidade da máquina de revestir – Endupap;
- tempo de residência na câmara de secagem da Endupap;
- temperatura de secagem;
- rolo de deposição (graduação – 0,05);
- distância que vai da fonte de calor à folha revestida.

Apenas a posição do peso colocado na haste, que exerce uma pressão sobre o rolo de deposição, foi alterada para, de acordo com a viscosidade da calda, se atingir a gramagem de revestimento pretendida.

Antes de se proceder à preparação e à aplicação dos banhos de revestimento, foram caracterizados os pigmentos e as suspensões quanto às suas propriedades reológicas. Os resultados destas caracterizações não figuram neste documento por não ser o seu objectivo principal.

Uma calda de revestimento é uma combinação de elementos seleccionados para desempenhar uma função específica. Estes compostos interagem física e quimicamente

de forma que a selecção deve ter em consideração essas interacções. Numa formulação, o efeito total é superior à soma dos efeitos individuais dos diferentes elementos. Os requisitos do produto final que, em geral, envolvem a aparência e a *performance* na impressão influenciam a formulação da calda, mas as características das operações de produção, tais como: limites de viscosidade, desempenho da calandragem e propriedades do papel base também impõem algumas limitações.

Numa calda de revestimento participam três componentes básicos: os pigmentos, os ligantes e o veículo - a água. Os pigmentos mais vulgarmente utilizados são o caulino, o carbonato de cálcio e o dióxido de titânio. Quanto aos ligantes mais comuns, estes são: o amido, a caseína e polímeros sintéticos em emulsão ou na forma de látex. A água é o veículo utilizado em todos os sistemas por ser mais barato e mais eficiente, embora outros meios tenham sido testados como por exemplo o processo electrostático através do qual o revestimento é depositado sobre o papel utilizando um forte campo electrostático, no entanto, os resultados não apresentaram um nível satisfatório.

II.1. Pigmentos

Os pigmentos por si só não controlam a qualidade do papel revestido quanto à sua imprimabilidade, uma vez que um número elevado de variáveis influencia a homogeneidade da superfície revestida e, conseqüentemente, a sua aptidão à impressão. Provavelmente, o factor mais importante é o papel base que representa cerca de 70% da massa e 90% do volume de um papel revestido nas duas faces. No entanto, os pigmentos são elementos muito importantes para o revestimento representando cerca de 25% em massa e de 9% em volume de um papel revestido. Os pigmentos seleccionados para este estudo foram: seis carbonatos de cálcio (CaCO_3) precipitados e naturais, dois caulinos ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) com granulometrias diferentes e três aluminas trihidratadas ($\text{Al}(\text{OH})_3$). Estes pigmentos foram aplicados no revestimento do papel quer individualmente, quer em lotações, quer em várias camadas.

Os carbonatos de cálcio escolhidos foram quatro precipitados (PCC - P) e dois naturais (GCC - G).

Três precipitados de estrutura calcítica com hábito escalenoédrico:

- um mais grosseiro com uma dimensão média das partículas de 3,13 μm que foi posteriormente moído até uma granulometria média de 0,896 μm ;

- um médio com dimensão média das partículas de 1,15 μm (Huber);
- um mais fino com uma dimensão média das partículas de 0,637 μm (Albagloss – Speciality Minerals Inc. - SMI).

Um outro precipitado de estrutura aragonítica com hábito acicular e dimensão média das partículas: 0,643 μm (Opacarb – Speciality Minerals Inc. - SMI).

Dois naturais de forma romboédrica:

- um com $d_{50}=1,8$ μm produzido por Mineraria Sacilese, Itália;
- outro (Setacarb) com uma dimensão média das partículas de 0,60 μm produzido pela Omya, Portugal.

Os caulinos seleccionados, com partículas de forma lamelar, apresentam várias granulometrias: um fino (K2) com dimensão média das partículas de 0,474 μm que derivou doutro (K4) que é um Standard Porcelain (ECC International, Reino Unido) com dimensão média das partículas de 4,95 μm .

Quanto às três aluminas trihidratadas utilizadas e designadas Apyral® AOH 80E, Apyral® 60CD e Apyral® 40CD (designadas daqui por diante por 80, 60 e 40 respectivamente) são provenientes da Nabaltec AG (Alemanha) e as suas características constam na tabela II.1, em resumo:

- duas (60 e 40) são gibsites com $d_{50}=1,0$ μm e $d_{50}=1,3$ μm respectivamente;
- a outra (80) é uma bohemite com $d_{50}=1,0$ μm .

Avaliaram-se algumas características físicas e químicas dos pigmentos e de algumas misturas (tabela II.1.1) com o objectivo de, eventualmente, as relacionar *a posteriori* com os resultados obtidos nas características físicas, ópticas e de imprimabilidade dos papéis revestidos.

A nomenclatura e a composição das misturas que se realizaram com os dois carbonatos de cálcio PCC (Huber) e GCC (Setacarb) foram as seguintes: G (100%GCC), 1 (75%GCC:25%PCC), 3 (50%GCC:50%PCC), 5 (25%GCC:75%PCC), P (100%PCC).

Tabela II.1.1 – Propriedades dos pigmentos

| Pigmentos Formulações | Propriedades | | | | | | | |
|--------------------------|---|-------------------------|-------------------------|--|--|-----------------------------------|--|-------------------------------|
| | Distribuição dimensional das partículas | | | Dimensão média das partículas (μm) | Superfície específica BET (m^2/g) | Índice de empacotamento (%) | Absorção de óleo ($\text{mL}/100\text{g}$) | Grau de brancura (%ISO) |
| | <10 μm (%) | <5 μm (%) | <1 μm (%) | | | | | |
| G (Omya) | 100 | 95,1 | 71,3 | 0,60 | 12,99 | 13,8 | 25,7 | 88,9 |
| 1 | 100 | 92,1 | 65,9 | 0,69 | 11,00 | 30,0 | 38,2 | ---- |
| 3 | 100 | 88,9 | 59,9 | 0,81 | 9,50 | 27,6 | 51,8 | ---- |
| 5 | 100 | 78,8 | 45,9 | 1,09 | 7,30 | 41,1 | 67,0 | ---- |
| P (Huber) | 100 | 81,1 | 41,9 | 1,15 | 16,96 | 40,2 | 68,0 | 91,4 |
| PCC moído | ---- | ---- | ---- | 0,896 | ---- | ---- | ---- | 94,0 |
| Caulino fino | ---- | ---- | ---- | 0,474 | ---- | ---- | ---- | 92,9 |
| Caulino grosseiro | ---- | ---- | ---- | 4,95 | ---- | ---- | ---- | 93,0 |
| GCC (Mineraria) | ---- | ---- | ---- | 1,80 | ---- | ---- | ---- | 90,7 |
| PCC-E | ---- | ---- | ---- | 0,637 | 10,0 | ---- | ---- | 97,0 |
| Albagloss PCC-A | ---- | ---- | ---- | 0,643 | 11,0 | ---- | ---- | 94,5 |
| Opacarb | ---- | ---- | ---- | 1,0 | 15,0 | ---- | 40,0 | 98,0 |
| Alumina 80 | ---- | ---- | ---- | 1,0 | 6,0 | ---- | 28,0 | 98,0 |
| Alumina 60 | ---- | ---- | ---- | 1,3 | 3,5 | ---- | 22,0 | 98,0 |
| Alumina 40 | ---- | ---- | ---- | | | | | |

Na tabela II.1.2 figuram as normas, os métodos e os equipamentos utilizados na caracterização dos pigmentos e das misturas. Como não existe uma norma para a determinação do índice de empacotamento, adoptou-se o procedimento seguinte (Velho, 1993):

Pesaram-se 15 g de amostra reduzida a pó num tubo de centrifugadora tendo o cuidado de alisar a superfície para a tornar horizontal. Antes de colocar o tubo a centrifugar, marcou-se o volume ocupado. Seguidamente centrifugou-se a 3000 rpm durante 15 minutos. Após esta operação mediram-se os dois volumes (volume inicial - V_i e volume

final - V_f). O resultado deste ensaio, expresso em percentagem, calcula-se pelo quociente entre a diferença dos dois volumes (volume inicial - V_i e volume final - V_f) e o volume inicial.

Tabela II.1.2 – Caracterização dos pigmentos

| Características dos Pigmentos | Métodos / Normas |
|--------------------------------------|--|
| Absorção de Óleo | ISO 787/5:1985 |
| Granulometria | |
| (RX) Sedigraph LS230 – Micromeritics | ISO 13317-3:2001 |
| (Laser) Coulter - Beckman | ISO 13320-1:1999 |
| Grau de Brancura | DIN 5033:1983 |
| Índice de Empacotamento | --- |
| Superfície Específica BET | ISO 9277:1995 - Método Brunauer, Emmett e Teller (BET) |

Verificou-se, por exemplo, que existe uma evolução dos valores de algumas características com a composição de uma mistura de pigmentos GCC(Omya)/PCC(Huber) como se pode ver nas figuras II.1.1 a II.1.3 (Santos, 1999). A nomenclatura e a composição das misturas que se realizaram com estes dois pigmentos foram as seguintes: G (100%GCC), 1 (75%GCC:25%PCC), 3 (50%GCC:50%PCC), 5 (25%GCC:75%PCC), P (100%PCC).

Na figura II.1.1 verifica-se que à medida que aumenta o teor de GCC na mistura com PCC diminui a absorção de óleo. Esta variação deve-se à estrutura mais compacta do GCC que apresenta um índice de empacotamento de 13,8% contra 40,2% do PCC.

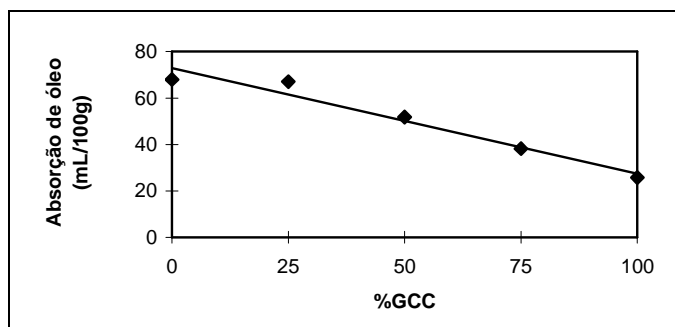


Figura II.1.1 – Variação da absorção de óleo com a composição da mistura GCC/PCC.

Obtém-se uma tendência idêntica para os valores do índice de empacotamento como ilustra a figura II.1.2. Verifica-se que, quanto maior é o teor de GCC na mistura, melhor é o empacotamento das partículas, devendo-se este facto, certamente, à forma romboédrica das partículas.

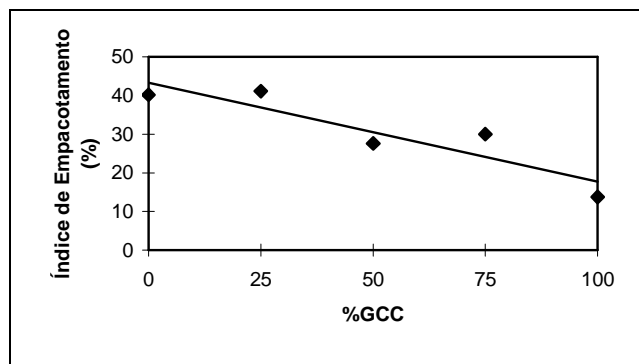


Figura II.1.2 – Variação do índice de empacotamento com a composição da mistura GCC/PCC.

Existe uma correlação razoável entre a absorção de óleo e o índice de empacotamento, como se pode ver na figura II.1.3.

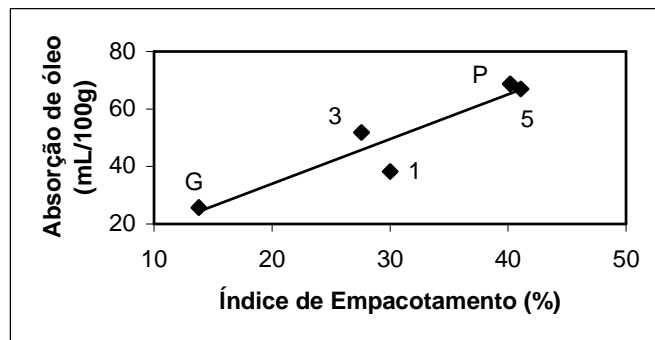


Figura II.1.3 – Absorção de óleo *versus* índice de empacotamento.

II.2. Aditivos

Na preparação das caldas foram utilizados, para além dos pigmentos, diferentes aditivos: dois ligantes – uma dispersão aquosa de copolímeros de estireno-butadieno (Styronal® - BASF) e o amido, um co-ligante – uma solução aquosa aniónica de um copolímero de éster acrílico (Acrosol® - BASF), um agente dispersante – o policarbonato de amónio (Targon 1128 – BK Ladenburg) e quatro modificadores reológicos puros e em misturas.

Os modificadores utilizados estão representados, esquematicamente, na figura II.2.1 e foram dois tipos de carboximetilcelulose (CMC), que também funcionam como co-ligantes, com diferentes massas moleculares (M_w), a CMC35 com $M_w=35.000$ g/mol e a CMC250 com $M_w=250.000$ g/mol, uma metil-hidroxipropilcelulose (MHPC) com $M_w=200.000$ g/mol e uma hidroxietilcelulose (HEC) com $M_w=35.000$ g/mol.

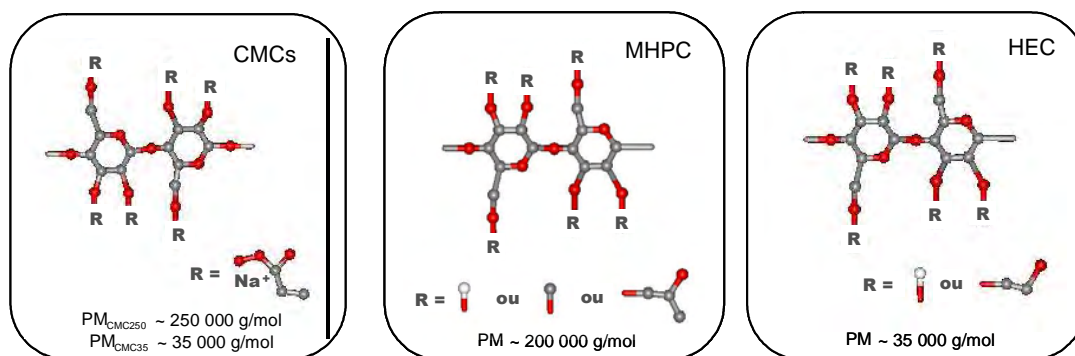


Figura II.2.1 – Representação esquemática da estrutura dos modificadores reológicos utilizados (Oliveira *et al.*, 2004b).

A principal função dos ligantes é ligar os pigmentos entre si e à superfície do papel, mas apresentam outras funções importantes; pode destacar-se a sua importância na viscosidade, na reologia, na remoção da água durante a secagem e no tempo de fixação do revestimento ao papel base. As propriedades ópticas e características de impressão do papel revestido podem também ser afectadas pela quantidade de ligante e pela sua distribuição na camada de revestimento. Para um desempenho ideal, a quantidade de adesivo (ou ligante) deve ser a necessária para manter a continuidade do revestimento seco durante a impressão e/ou outras operações de transformação. O uso de um excesso de ligante deve ser evitado por representar um incremento nos custos e por prejudicar as propriedades ópticas e de imprimabilidade. A grande maioria dos adesivos usados na indústria do papel tem como base a água e podem ser divididos em dois grupos relativamente à sua solubilidade:

- ◇ colóides solúveis em água: amido, proteínas, álcool polivinílico... etc;
- ◇ emulsões aquosas de polímeros sintéticos: estireno-butadieno, poliacrilato e acetato de polivinilo.

O amido e os seus derivados dominavam o mercado mas, alguns desenvolvimentos permitiram que os ligantes sintéticos passassem a liderá-lo porque apresentam a possibilidade de formar suspensões com teores de sólidos mais elevados.

Embora os outros aditivos apenas representem 5% em massa e 1% em volume de um papel revestido, estes desempenham funções extremamente importantes na formulação de uma calda.

Os dispersantes incrementam o potencial superficial das partículas minerais e são compostos cujas moléculas possuem uma parte hidrofílica e uma parte hidrófoba (Hirsch, 1986). O processo de dispersão consiste na adsorção da parte aniônica do dispersante por parte do pigmento. As consequências da utilização destes agentes são (Snyder, 1995):

- reduzir a energia necessária para separar os minerais em partículas discretas;
- providenciar estabilidade evitando a aglomeração durante o armazenamento das suspensões;
- proporcionar a viscosidade mínima numa suspensão com elevado teor de sólidos (quando usado nas quantidades ótimas).

Os dispersantes, através da sua influência na concentração de sólidos das caldas, afectam a forma de consolidação da camada de calda e a sua estrutura depois de seca. Estas interferências alteram o volume dos poros e a sua distribuição dimensional modificando a capacidade que o revestimento tem para receber tinta e para dispersar a luz.

Os modificadores reológicos, por vezes designados espessantes, são adicionados às caldas para basicamente cumprirem duas funções, reduzir a migração da água para o papel e controlar a viscosidade da calda. Estas funções são determinantes no comportamento em máquina, na gramagem do revestimento e nas propriedades ópticas e mecânicas do papel revestido.

Estes agentes apresentam-se, em geral, na forma de polímeros que dilatam na presença de água ou que aí são solúveis. Os grupos funcionais que contribuem para a afinidade do polímero com a água podem ser não-aniónicos ou aniónicos, tais como os sais de ácidos carboxílicos - estes são os mais usados, em particular a carboximetilcelulose (CMC). Em virtude da sua elevada afinidade com a água e grande hidrodinamismo em meio aquoso, os retentores de água conseguem para além de espessar a calda, alterar a estrutura de revestimento através da interacção com os pigmentos e/ou os ligantes (látex).

A carboximetilcelulose é um derivado da celulose e é sintetizado a partir de pasta de celulose ou *linters* de algodão. O processo de produção consiste em converter alguns grupos hidroxilo da molécula de celulose em grupos carboximetilsódio. O polímero daí resultante é um polissacárido aniónico linear similar em alguns aspectos ao alginato de

sódio mas com uma estereoquímica diferente. Estes polímeros, além das suas ótimas propriedades como retentores de água, são agentes que favorecem a formação de filmes e que também intervêm como co-ligantes (Young e Burdick,1995).

Vários estudos, ao longo dos últimos 20 anos, analisaram o efeito da CMC sobre a reologia das caldas e sobre as propriedades do papel revestido, nomeadamente Afrose (2007), El-Sherbiny e Xiao (2005), Conceição *et al.* (2005, 2004b, 2004g, 2003a, 2003b), Conceição (2003), Fadat (1998), Sandas e Salminen (1991), Engstrom e Rigdahl (1989, 1991), Davis (1987). Engstrom e Rigdahl, em 1991, tentaram estabelecer relações entre as características das caldas de revestimento, as CMC com diferentes massas moleculares e as propriedades do papel revestido e concluíram que a massa molecular da CMC não tem um efeito significativo sobre as propriedades do papel revestido e que as caldas têm um efeito reofluidificante quando se usa uma CMC de maior massa molecular.

Conceição *et al.* (2005, 2004b, 2004g, 2003a, 2003b) analisaram a influência de carboximetilceluloses com diferentes massas moleculares e dois níveis de concentração (0,1% e 0,2% em massa), de hidroxietilcelulose (HEC) e de metil-hidroxipropilcelulose (MHPC) na reologia e no desempenho de caldas de revestimento com carbonatos de cálcio e com caulino, utilizando estireno-butadieno como ligante. Concluíram que, no caso do GCC, as CMCs desempenham papéis diferentes em termos de reologia e *runnability* da calda de revestimento e, em termos de propriedades finais dos papéis revestidos, dependendo do comprimento da cadeia polimérica (massa molecular), da quantidade aplicada de modificador reológico e da concentração de pigmento. Em relação ao caulino, verificaram que a adição de CMC melhora as características de cisalhamento das suspensões e dificulta os fenómenos de segregação das partículas que tendem a aumentar com o aumento da massa molecular.

II.3. Suspensões

O comportamento reológico de uma suspensão de pigmentos depende tanto do estado de dispersão, do tipo e quantidade de dispersante, como da distribuição dimensional e da forma das partículas. Por exemplo, pigmentos com partículas romboédricas favorecem

suspensões com densidades elevadas e necessitam de menos água para uma boa dispersão (Fender, 1974).

Os actuais processos de revestimento exigem grande rigor no comportamento reológico dos banhos tornando as propriedades do fluxo cada vez mais importantes. A quantidade de suspensão a ser transferida quase instantaneamente para o papel deve apresentar uma grande uniformidade, permitir uma boa cobertura, uma superfície regular e uma estrutura final adequada aos fins a que se destinam os papéis. Todos estes parâmetros têm níveis de exigência cada vez maiores devido ao aumento que se verifica nas velocidades de aplicação e na concentração de sólidos. A necessidade de coberturas com gramagens mais reduzidas também vem dificultar o desempenho eficaz das caldas e, provavelmente, impor algumas alterações nas suas propriedades reológicas.

As propriedades reológicas destas caldas, que foram objecto de estudos anteriores (Santos *et al.*, 2007; Santos e Velho, 2007, 2005a, 2005b; Conceição *et al.*, 2005, 2004a, 2004b, 2004c, 2004d, 2004e, 2004f, 2004g, 2003a, 2003b; Oliveira *et al.*, 2004a; Conceição, 2003), revelaram-se fundamentais para caracterizar o comportamento das suspensões quando estas são submetidas a tensões de cisalhamento na aplicação do revestimento e para prever a gramagem da deposição em função da viscosidade das caldas. O estudo do comportamento reológico é extremamente importante para o tipo de operações que se realizam na aplicação de revestimento no papel.

II.4. Caldas de Revestimento

Depois do estudo da reologia das suspensões, procedeu-se à preparação das caldas de revestimento. O rigor técnico nesta fase de preparação do banho de revestimento (ou calda) é fundamental para se conseguir posteriormente um revestimento de qualidade. Hoje em dia, os pigmentos são quase exclusivamente fornecidos na forma de suspensão, facilitando assim esta etapa.

As caldas não foram todas preparadas da mesma forma; pretendeu-se, com este estudo, cobrir um largo leque de situações para avaliar a influência dos ligantes, dos modificadores reológicos, dos pigmentos e teores de sólidos das caldas, das lotações de pigmentos, da gramagem da deposição e das multicamadas sobre as propriedades dos papéis revestidos. Podemos agrupar as caldas de acordo com a sua composição

pigmentária. De seguida, começamos por descrever as caldas convencionais produzidas com GCC (Omya) e PCC (Huber) individualmente e em misturas.

II.4.1. Revestimentos com Carbonatos de Cálcio Natural, Precipitado e Misturas

As caldas foram preparadas utilizando os aditivos convencionais. Às suspensões dos pigmentos isolados e das três misturas foram adicionados, sequencialmente, os seguintes aditivos: ligante (estireno-butadieno), modificador reológico e co-ligante (CMC), segundo co-ligante (álcool polivinílico) e, finalmente, também por esta ordem: branqueador óptico, anti-espuma e espessante.

A suspensão foi mantida em constante agitação e, após uma homogeneização perfeita, procedeu-se à medição da temperatura, da viscosidade e do pH. Foi ainda retirada uma amostra para determinação do teor de sólidos. As quantidades adicionadas figuram na tabela II.4.1. Os teores de ligante e aditivos foram determinados relativamente à massa do pigmento seco. A quantidade de espessante variou entre 1% e 2% com o tipo de calda a fim de se obter uma viscosidade que permitisse atingir uma gramagem de revestimento próxima da desejada.

Tabela II.4.1 – Composição das caldas GCC/PCC.

| Aditivos | Teor (%) |
|----------------------------|----------|
| Latex – estireno-butadieno | 10 |
| Carboximetilcelulose (CMC) | 1 |
| Álcool polivinílico (PVA) | 0,5 |
| Branqueador óptico | 1 |
| Anti-espuma | 1 |
| Espessante | 1 a 2 |

Os revestimentos foram realizados com 5 caldas cujas características na tabela II.4.2 (Santos, 1999). A composição da calda relativamente aos pigmentos constitui um factor importante no seu comportamento reológico, nomeadamente no que concerne à viscosidade.

Tabela II.4.2 – Características das caldas.

| Caldas | Teor de sólidos (%) | T° (°C) | pH | Viscosidade (mPa.s) |
|-------------------|---------------------|---------|-------|---------------------|
| G (100%GCC) | 65,5 | 18 | 7,54 | 4810 (R5-50) |
| 1 (75%GCC:25%PCC) | 51,8 | 20 | 8,99 | 2110 (R5-50) |
| 3 (50%GCC:50%PCC) | 47,1 | 20 | 10,05 | 1980 (R5 - 50) |
| 5 (25%GCC:75%PCC) | 42,5 | 20 | 11,40 | 340 (R5 - 200) |
| P (100%PCC) | 41,1 | 20 | 12,04 | 500 (R5- 200) |

Não foi possível efectuar a determinação da viscosidade de todas as caldas nas mesmas condições porque a gama dentro da qual se realizaram as leituras (340 a 4810 mPa.s) era demasiadamente alargada para usar sempre a mesma velocidade; daí a necessidade de alterar a velocidade de 50 para 200 rpm.

Os vários revestimentos desta parte do trabalho foram realizados sobre um papel *offset* de 100 g/m² com uma gramagem de 15 g/m² apenas numa face. O objectivo de uma deposição tão elevada foi extremar a gramagem de modo a aproximar o revestimento de um revestimento clássico, onde a quantidade de partículas é suficiente para mascarar as características do papel base. Como a estrutura do revestimento não depende apenas da gramagem, do tipo de pigmento, da distribuição dimensional ou da morfologia das suas partículas, mas também depende das interacções entre as partículas e as forças desenvolvidas na distribuição e "escoamento" da calda, os revestimentos realizaram-se todos com o mesmo rolo de deposição e em condições idênticas no equipamento Endupap - Universal Coating Machine (figura II.4.1) desenvolvido pelo CTP (Centre Technique de l'Industrie des Papiers, Cartons et Celluloses de Grenoble). Este equipamento conta com uma mesa de revestimento onde é efectuada a deposição da calda e uma câmara de secagem constituída por duas secções:

1ª secção - zona de secagem por radiação infravermelha de onda curta emitida por uma barra com uma potência de 1000 W (temperatura fixa).

2ª secção - zona de secagem por radiação infravermelha emitida por um painel de onda larga com uma potência de 2500 W (temperatura regulável).



Figura II.4.1 – Máquina de revestir – Endupap.

A tabela II.4.3 resume as condições em que se efectuaram os revestimentos. Na câmara de secagem existem duas formas de fornecer calor, ou utilizando, unicamente, o sistema de onda larga, ou usando este em combinação com o sistema de onda curta, tendo sido adoptada esta última possibilidade.

Tabela II.4.3 – Condições de operação na máquina de revestir.

| Condições | |
|-------------------------------|---------|
| Velocidade | 5 m/min |
| Temperatura de secagem | 170 °C |
| Tempo de secagem | 1 min |
| Rolo distribuidor - graduação | 0,05 |

Após a operação de revestimento procedeu-se à calandragem das folhas revestidas a fim de melhorar as suas características superficiais. Mantiveram-se, contudo, algumas folhas não calandradas para posteriormente se estabelecerem algumas comparações. Os papéis foram calandrados numa calandra de laboratório (figura II.4.2).

A tabela II.4.4 indica as condições utilizadas na operação de calandragem que também foram iguais para todos os revestimentos.

Tabela II.4.4 – Condições operacionais.

| Condições | |
|----------------|--------------------|
| Temperatura | 60°C |
| Pressão linear | 70 N/mm |
| Velocidade | 22,9 m/min |
| Nº passagens | 1, 2 ou 4 por face |



Figura II.4.2 – Calandra de laboratório.

A calandra é constituída por três rolos:

- um rolo superior em metal cromado, polido e aquecido com um diâmetro de 130 mm;
- um rolo central em papel ($\pm 35\%$ lã) com um diâmetro de 180 mm;

- um rolo inferior metálico cromado e polido com um diâmetro de 130 mm (rolo condutor).

Findas as operações anteriores, submeteram-se os papéis a ensaios de caracterização a fim de se avaliarem as propriedades dos papéis revestidos obtidos.

II.4.2. Revestimentos com Carbonato de Cálcio Natural

Estas caldas foram preparadas com dois modificadores reológicos com o objectivo de se estudar a sua influência nas propriedades finais dos papéis. Este pigmento, com $d_{50}=1,8$ μm , foi produzido pela Mineraria Sacilese (Itália) e fornecido em pó, contrariamente ao GCC e ao PCC utilizados na produção dos papéis anteriormente descritos. Por esta razão, para se obter uma suspensão homogénea, foi necessário aplicar um dispersante além do ligante e dos modificadores reológicos. O dispersante utilizado foi um policarbonato de amónio – (Targon 1128), adicionado na quantidade de 0,7% (em massa). O ligante utilizado foi o Styronal (10% relativamente à massa de GCC), como nas caldas anteriores; o co-ligante foi o Acrosol (1% relativamente à massa de GCC) e os modificadores reológicos foram duas carboximetilceluloses (CMC). As duas CMCs, que também funcionam como co-ligantes, tinham massas moleculares diferentes e foram aplicadas individualmente e numa mistura 1:1 em dois níveis de concentração - 0,1% e 0,2% relativamente à massa seca do pigmento. As caldas foram preparadas com três teores de sólidos – 30, 40 e 50% (v/v) e foram depositadas sobre um papel base *offset* de 100 g/m^2 . A gramagem de revestimento foi de 8 g/m^2 em apenas uma das faces. Os equipamentos e as condições de revestimento e calandragem foram descritos anteriormente (tabelas II.4.3 e II.4.4).

II.4.3. Revestimentos com Caulino Grosseiro (K4)

Este caulino (Standard Porcelain – ECC) é do tipo *China Clay* com uma granulometria média $d_{50}=4,95$ μm . O termo “China Clay” é frequentemente usado para caulinos provenientes da província de Kiangsi na China, onde esta matéria-prima é utilizada há muitos anos na produção de porcelanas. Tal como acontece com o GCC, o caulino possui capacidade para se dispersar num meio aquoso e formar suspensões estáveis para o processamento coloidal ou outras aplicações industriais como o revestimento do papel (Drage e Tamms, 2000). O procedimento para preparar as caldas de revestimento com

este pigmento foi igual ao descrito para o GCC (Mineraria Sacilese), utilizando os mesmos aditivos nas mesmas quantidades. As caldas foram preparadas com teores de sólidos de 30, 35 e 40% (v/v) e, utilizando os equipamentos já descritos, foram produzidos papéis revestidos com uma gramagem de revestimento de 8 g/m² numa das faces. As condições de operação foram também descritas anteriormente.

II.4.4. Revestimentos com Caulino Fino (K2)

Este caulino é o caulino grosseiro (K4) manipulado (moído num moinho de bolas) para se atingir uma granulometria reduzida; é muito mais fino do que o anterior e apresenta uma dimensão média das partículas de 0,474 µm. O procedimento, os aditivos (tipo e quantidade) e as condições de operação foram iguais aos descritos para o caulino K4. Os teores de sólidos das caldas foram 30 e 32,5% (v/v) e a gramagem dos revestimentos foi nitidamente inferior à obtida com o caulino mais grosseiro: 2,5 a 3,7 g/m².

II.4.5. Revestimentos com Carbonato de Cálcio Precipitado (moído)

O PCC aqui utilizado é um produto comercial grosseiro (dimensão média das partículas – 3,13 µm) que foi manipulado, tal como o caulino (K2), para reduzir a sua granulometria. O PCC (moído) ficou com uma dimensão média das partículas de 0,896 µm e permitiu obter revestimentos muito finos com uma gramagem de 2 g/m².

O procedimento, os aditivos (tipo e quantidade) e as condições de operação foram iguais aos descritos para os caulinos. Os teores de sólidos das caldas foram de 25 e de 30% (v/v).

II.4.6. Revestimentos com Mistura de Carbonato de Cálcio Precipitado (moído) e Caulino Fino

O caulino (K2), utilizado nesta mistura de pigmentos, possuía um valor de dimensão média das partículas de 0,474 µm enquanto o carbonato de cálcio precipitado possuía um valor de 0,896 µm. A mistura de pigmentos tinha a seguinte composição: 20% de caulino e 80% de PCC, sendo o caulino apenas um extensor.

Na preparação destas caldas de revestimento foram utilizadas, como modificadores reológicos, as carboximetilceluloses – CMC35 e CMC250 que foram adicionadas

separadamente, em diferentes caldas e misturadas numa relação de 1:1, nas quantidades de 0,1 e 0,2% relativamente à massa seca do pigmento.

Os teores em sólidos adoptados para estas caldas de revestimento foram de 30% e 35% (v/v). As suspensões foram preparadas, com a adição de 0,7% em massa do agente dispersante - Targon 1128. Seguidamente foram-lhes adicionados o estireno-butadieno e co-ligante Acrosol. A gramagem média do revestimento foi de 3,0 g/m².

II.4.7. Revestimentos com Carbonatos de Cálcio Precipitados (Albagloss e Opacarb)

As caldas que se descrevem foram obtidas a partir de dois carbonatos de cálcio precipitados – Albagloss PCC-E - um calcítico com partículas de forma escalenoédrica e outro aragonítico com partículas de hábito acicular – Opacarb PCC-A. A dimensão média das partículas é 0,637 µm e 0,643 µm respectivamente. Os banhos de revestimento foram preparados com o dispersante – Targon 1128 na quantidade de 0,7% (m/m), o ligante - estireno-butadieno (10% relativamente à massa de PCC), como nas caldas anteriores, o co-ligante - Acrosol (1% relativamente à massa de PCC) e os modificadores reológicos foram a CMC35, a CMC250, a mistura 1:1 de CMC35 e CMC250, a hidroxietilcelulose (HEC) e a metilhidroxipropilcelulose (MHPC) nas quantidades 0,1 e 0,2% relativamente à massa de pigmento seco. Também foram preparadas caldas, com os dois PCCs, sem modificador reológico para servirem de referência. O teor de sólidos das caldas, para o PCC escalenoédrico foi de 50% (v/v) e para o acicular foi 48% (v/v). As gramagens de revestimento situaram-se entre 2,2 e 3,4 g/m², os equipamentos e as condições de operação foram os anteriormente descritos.

II.4.8. Revestimentos Multicamada com Aluminas Trihidratadas

Os vários revestimentos com as aluminas foram realizados sobre um papel *offset* de 100 g/m² e as gramagens das diferentes deposições variaram entre 1,5 g/m² e 3 g/m². Os revestimentos consistiram em duas camadas com dois pigmentos diferentes. No pré-revestimento foram sempre usadas aluminas trihidratadas (80, 60 e 40) e no revestimento superior utilizaram-se dois tipos de carbonato de cálcio precipitado, um escalenoédrico (Albagloss) e outro acicular (Opacarb). As caldas de revestimento tinham na sua composição, para além dos pigmentos, apenas amido com dois teores de sólidos diferentes (designados por tal-qual (tq) e por diluído (d)).

Os revestimentos, tal como os anteriores, foram realizados no equipamento Endupap e, depois de revestidos, os papéis foram calandrados.

Nas tabelas II.4.5 e II.4.6 apresenta-se um resumo dos diferentes papéis produzidos e de algumas das suas características, a designação Ref. que irá surgir ao longo deste trabalho refere-se a papéis referência que foram produzidos com caldas sem modificadores reológicos.

| | Partícula | | clatura | da Calda | | Reol |
|--|------------------------------|---------------------|--------------|-----------------------|--------------------|-----------|
| Unicamada | | | | | | |
| Carbonato de Cálcio Natural – Omya | Romboédrica | Calcite | G | 100% GCC | Estireno-butadieno | C |
| Carbonato de Cálcio Precipitado – Huber | Escalenoédrica | Calcite | P | 100% PCC | Estireno-butadieno | C |
| Carbonato de Cálcio Natural – Omya + Carbonato de Cálcio Precipitado – Huber | Romboédrica / Escalenoédrica | Calcite | 1 | 75%GCC+ 25%PCC | Estireno-butadieno | C |
| Carbonato de Cálcio Natural – Omya + Carbonato de Cálcio Precipitado – Huber | Romboédrica / Escalenoédrica | Calcite | 3 | 50%GCC+ 50%PCC | Estireno-butadieno | C |
| Carbonato de Cálcio Natural – Omya + Carbonato de Cálcio Precipitado – Huber | Romboédrica / Escalenoédrica | Calcite | 5 | 25%GCC+ 75%PCC | Estireno-butadieno | C |
| Carbonato de Cálcio Natural – Mineraria Sacilese | Romboédrica | Calcite | GCC | 100% GCC | Estireno-butadieno | Cl |
| Caulino grosseiro – Standard Porcelain – ECC | Lamelar | Caulinite | K4 | 100% Caulino | Estireno-butadieno | Cl |
| Caulino fino (obtido a partir de K4) | Lamelar | Caulinite | K2 ou K | 100% Caulino | Estireno-butadieno | Cl |
| Carbonato de Cálcio Precipitado Moído | Escalenoédrica | Calcite | PCC ou P | 100% PCC | Estireno-butadieno | Cl |
| Caulino fino + Carbonato de Cálcio Precipitado Moído | Lamelar / Escalenoédrica | Caulinite / Calcite | K+PCC ou K+P | 20% Caulino + 80% PCC | Estireno-butadieno | Cl |
| Carbonato de Cálcio Precipitado – Albagloss | Escalenoédrica | Calcite | PCC-E | 100% PCC | Estireno-butadieno | CMCs M |
| Carbonato de Cálcio Precipitado – Opacarb | Acicular | Aragonite | PCC-A | 100% PCC | Estireno-butadieno | CMCs M |

Tabela II.4.6 – Resumo dos papéis multicamada produzidos.

| Pigmento | Forma da Partícula | Mineral | Nomenclatura | Composição Pigmentária da Calda | Ligar | |
|---|--------------------|----------------|--------------|---------------------------------|----------|----------|
| Multicamadas | | | | | | |
| Alumina trihidratada | Pré-revestimento | Bohemite | 80 | 100% Alumina | Ami (tg; | |
| Alumina trihidratada | | Gibbsite | 60 | 100% Alumina | Ami (tg; | |
| Alumina trihidratada | | Gibbsite | 40 | 100% Alumina | Ami (tg; | |
| Carbonato de Cálcio Precipitado – Albagloss | Revestimento | Escalenoédrica | Calcite | PCC-E | 100% PCC | Ami (tg; |
| Carbonato de Cálcio Precipitado | | Acicular | Aragonite | PCC-A | 100% PCC | Ami |

II.5. Caracterização dos Papéis Revestidos

As características do papel podem ser classificadas como físicas, ópticas, químicas, eléctricas ou microscópicas. As características físicas incluem as características estruturais e as características de resistência, tais como a resistência à tracção, ao rasgamento, ao rebentamento e à dobragem; também incluem os testes de rigidez, de compressibilidade, de densidade, de gramagem e de espessura, entre outros. As propriedades ópticas dizem respeito ao comportamento do papel perante a luz transmitida, absorvida ou reflectida, entre as quais se destacam as medições do grau de brancura, da opacidade, do brilho e da cor. As propriedades químicas englobam características das fibras tais como o teor de alfa-celulose, o teor de pentosanas e a viscosidade, entre outras e as características dos materiais não-fibrosos do papel, tais como o pH, o teor de cinzas, a percentagem de humidade, o teor de amido, entre outros. Quanto às propriedades eléctricas, estas incluem a resistência dieléctrica, a capacidade inductiva específica e a condutividade eléctrica. Finalmente, as características microscópicas referem-se à determinação do tipo de fibras utilizadas no papel e à análise qualitativa das cargas, entre outras. Alguns testes, por vezes considerados como propriedades químicas poderiam ser classificados como propriedades físicas, como é o caso dos ensaios de penetração de óleo ou tinta e dos testes de colagem, onde o fenómeno que se estuda é físico - a penetração (Brandon, 1981).

Os ensaios que figuram na tabela II.5.1 realizaram-se sobre o papel suporte e sobre os papéis revestidos, antes e após a calandragem, de acordo com as indicações constantes na tabela.

O papel é um material higroscópico e, como tal, as suas características dependem da temperatura e da humidade relativa do ambiente em que são realizados os ensaios. Para evitar qualquer desvio aos resultados das propriedades, os papéis, antes de serem sujeitos aos ensaios, foram colocados em ambiente condicionado ($23\pm 1^{\circ}\text{C}$ - $50\pm 2\%\text{HR}$) durante 24 horas. Os ensaios efectuaram-se nas condições exigidas pela norma NP EN 20187:1994 e foram realizados de acordo com as normas comuns adoptadas na indústria do papel ou de acordo com os procedimentos sugeridos pelos fabricantes dos equipamentos que, em geral, obedecem a essas normas.

Tabela II.5.1 – Ensaios convencionais realizados nos papéis.

| Características | Papel suporte | Papel revestido não calandrado | Papel revestido calandrado | Métodos / Normas |
|--|---------------|--------------------------------|----------------------------|------------------|
| Gramagem | x | | x | ISO 536:1996 |
| Espessura | x | x | x | ISO 534:2005 |
| Grau de brancura | x | | x | ISO 2470:1999 |
| Opacidade | x | | x | ISO 2471:1998 |
| Brilho | x | | x | ASTM D1223:1993 |
| L. a. b. | x | | x | ISO 5631:2000 |
| CEDL (Coeficiente de dispersão da luz) | x | | x | ISO 9416:1998 |
| CEAL (Coeficiente de absorção da luz) | x | | x | ISO 9416:1998 |
| Rugosidade | x | | x | |
| Bendtsen | | x | | ISO 8791-2:1990 |
| Parker Print-Surf | | x | | ISO 8791-4:1992 |
| Permeabilidade ao ar | | | | |
| Bendtsen | x | x | x | ISO 5636-3:1992 |
| Gurley | x | x | x | ISO 5636-5:2003 |
| Brilho de impressão | x | | x | ASTM D1223:1993 |
| Índice de penetração de tinta | x | | x | IGT W24:1971 |

Apenas alguns dos resultados destes ensaios figuram neste documento; foram seleccionados os que revelaram maior interesse.

Na tabela II.5.2 figuram os outros ensaios realizados nos papéis revestidos calandrados deste elenco; foram excluídos os resultados da espectroscopia de infravermelhos (FTIR) por não serem conclusivos.

Tabela II.5.2 – Outros ensaios.

| Ensaio | Equipamentos |
|---|---|
| Microscopia de Força Atómica (AFM) | Multimode NanoScope III - Digital Instruments |
| Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM) | SEM - Hitachi |
| Ângulo de Contacto | OCA 20 – Dataphysics Instruments |
| Energia de Superfície | |
| Perfilometria Laser | Altisurf 500 - Altimet |
| Porosimetria de Intrusão de Mercúrio | Poresizer 9320 - Micromeritics |
| Rugosimetria Mecânica | Perthometer S4P - Perthen |
| Espectroscopia de Infravermelhos (FTIR) | Equinox 55 - Bucker |

II.6. Referências Bibliográficas

Afrose, F., (2007), Effect of Molecular Weight of Carboxymethylcellulose (CMC) on the Rheological Properties of Coating Colour and Coated Paper, Asian Institute of Technology, Tailândia, Tese de Mestrado.

Brandon, C.E., (1981), Properties of Paper em Pulp and Paper - Chemistry and Chemical Technology, vol. III, 3ª ed., J. P. Casey Editor, John Wiley & Sons, Inc., NY - EUA.

Conceição, S., (2003), Reologia de Suspensões de Carbonato de Cálcio e Caulino Aplicada ao Revestimento de Papel, Universidade de Aveiro, Aveiro - Portugal, Tese de Mestrado.

Conceição, S., Santos, N.F. e Velho, J., (2004a), Quality Control of Kaolin/PCC Engineered Pigments for Paper Application: Rheology and Particle Size Distribution, *Proc. 32nd International Geological Congress*, Florença - Itália, 1 p.

Conceição, S., Santos, N.F., Ferreira, J.M.F. e Velho, J., (2004b), A Contribution to Understand the Relationship Between Coating Color Rheology and Paper Properties, *Proc. International Conference Pulpaper'2004*, Helsínquia - Finlândia.

Conceição, S., Santos, N.F., Ferreira, J.M.F. e Velho, J., (2004c), Hydroxyethylcellulose (HEC) as Rheological Modifier in Coating Colours for Paper Applications, em *Progress in Rheology of Biological and Synthetic Polymer Systems*, A.C. Diogo, N.B. Alvarenga, J. Canada, S. Ferro Palma e J. Dias (Eds.), Beja - Portugal, pp 119-125.

Conceição, S., Santos, N.F., Ferreira, J.M.F. e Velho, J., (2004d), Rheological Properties of Pigment Suspensions: The Influence of Particle Shape and Solid Content, em *Progress in Rheology of Biological and Synthetic Polymer Systems*, A.C. Diogo, N.B. Alvarenga, J. Canada, S. Ferro Palma e J. Dias (Eds.), Beja - Portugal, pp 103-109.

Conceição, S., Santos, N.F., Ferreira, J.M.F. e Velho, J., (2004e), Influence of Adding Carboxymethyl Cellulose on Rheological Properties of_Precipitated Calcium Carbonate Suspensions, em *Progress in Rheology of Biological and Synthetic Polymer Systems*, A.C. Diogo, N.B. Alvarenga, J. Canada, S. Ferro Palma e J. Dias (Eds.), Beja - Portugal, pp 111-117.

Conceição, S., Santos, N.F., Ferreira, J.M.F. e Velho, J., (2004f), A Contribution to Understand the Relationship Between Coating Colour Rheology and Paper Properties, *Proc. Congreso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel CIADICYP2004*, Córdoba - Espanha, pp 326-330.

Conceição, S., Velho, J. e Ferreira, J.M.F., (2004g), Influence of Carboxymethylcellulose on Rheological Behaviour of Precipitated Calcium Carbonate Suspensions, *e-rheo.pt*, 4 (2004), pp 29-38.

Conceição, S., Santos, N.F., Velho, J. e Ferreira, J.M.F., (2003a), Influence of Rheology on Paper Coated Properties, *Chemical Technology of Wood, Pulp and Paper*, Bratislava - Eslováquia, pp 199-204.

Conceição, S., Santos, N.F., Velho, J., Quinta Ferreira, M. e Ferreira, J.M.F., (2003b) Relationship between Rheology of Coating Colours and Porosimetric Characteristics of Coated Papers, *Proc. European Rheology Conference AERC2003*, Guimarães - Portugal, pp 69.

Conceição, S., Santos, N.F., Velho, J. e Ferreira, J.M.F., (2005), Properties of Paper Coated with Kaolin: The Influence of the Rheological Modifier, *Applied Clay Science*, 30: 165-173.

Davis, R., (1987), The Colloidal Chemistry of CMC – Latex Coating, *Tappi Journal*, 70(5): 99-105.

Drage, G. e Tamms, O., (2000), Kaolin em *Pigment Coating and Surface Sizing of Paper – Papermaking Science and Technology*, vol. 11, Lehtinen, E. (Eds.), Fapet Oy, Jyväskylä - Finlândia.

El-Sherbiny, S. e Xiao, H., (2005), Characteristics of Clay and GCC Pigment Coatings Containing Synthetic Polymeric Thickeners, *Appita Journal*, 58(2): 116-121.

Engström, G. e Rigdahl, M., (1989), Aggregation in Coating Colors, *Nordic Pulp Paper Research Journal*, 1: 25-32.

Engström, G. e Rigdahl, M., (1991), On the Transition from Linear to Non-linear Viscoelastic Behaviour of CMC/latex Coating Colors, *Nordic Pulp Paper Research Journal*, 5: 63-67.

Fadat, G., (1998), The Influence of Associative Rheology Modifiers on Paper Coating, *Nordic Pulp Paper Research Journal*, 1:191-194.

Fender, M., (1974), Carbonato de Cálcio, Possibilidades y Limites de Utilización en Estucado in Cargas para el Papel - Pigmentos para Estucado, Esc. Téc. Sup. de Ingenieros Industriales de Terrassa - Univ. de Barcelona, Barcelona - Espanha.

Hirsch, G., (1986), Bases de la Physique des Interfaces - Explication de Nombreux Problèmes de Couchage, *ATIP*, 40(3): 163-171.

Oliveira, P., Conceição, S., Santos, N.F., Velho, J. e Ferreira, P., (2004a), The Influence of Rheological Modifiers on Coated Papers: A Comparison between CMC and MHPC, *Proc. Congreso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel CIADICYP2004*, Córdoba - Espanha, pp 354-359.

Oliveira, P., Figueiredo M.M., Velho, J., Ferreira P.J., (2004b), Caracterização Superficial de Papéis Revestidos, *Proc. XIX Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Química*, Comibra - Portugal, 1 p.

Sandas, S. e Salminen, P., (1991), Pigment-cobinder Interactions and their Impact on Coating Rheology, Dewatering and Performance, *Tappi Journal*, 74(12): 179-187.

Santos, N.F. e Velho, J., (2005), A Influência de Hidroxietilcelulose (HEC) nas Propriedades de Papéis Revestidos, *Proc. XIX Encontro Nacional da Tecnicelpa*, Tomar - Portugal, pp 327-329.

Santos, N.F. e Velho, J., (2007a), A Influência da Reologia das Caldas de Revestimento na Porosimetria de Papéis Revestidos, *Proc. XX Encontro Nacional da Tecnicelpa*, Tomar - Portugal, pp 269-272.

Santos, N.F. e Velho, J., (2007b), The Influence of Rheological Modifiers on Coating Colours Rheology with Kaolin as Pigment, *Proc. Euroclay'2007*, Aveiro - Portugal, 1 p.

Santos, N.F., (1999), Aplicação de Carbonatos de Cálcio no Revestimento de Papéis, Universidade de Aveiro, Aveiro - Portugal, Tese de Mestrado.

Santos, N.F., Velho, J. e Ferreira, P., (2007), A Influência das Formulações de Revestimento na Qualidade de Papéis para Impressão Jacto de Tinta, Suplemento Técnico da revista O Papel, Julho 2007, pp 11-18.

Snyder, K.L., (1995), Dispersants em *Paper Coatings Additives*, Tappi Press, Atlanta - EUA.

Velho, J., (1993), Caracterização, Beneficiação e Avaliação de Caulinos Portugueses para a Indústria do Papel, Universidade de Aveiro, Aveiro - Portugal, Tese de Doutoramento.

Young, T-S. e Burdick, C.L., (1995), Water Retention and Rheology Modifiers em *Paper Coatings Additives*, Tappi Press, Atlanta - EUA.

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O objectivo deste trabalho consistiu no estudo de algumas propriedades finais relevantes para os papéis revestidos. As propriedades que podem ser estudadas para relacionar o material papel com a qualidade de impressão são numerosas; foram seleccionadas algumas por parecerem as mais apropriadas para o estudo pretendido e para os papéis produzidos.

A caracterização dos papéis começou por ser feita ao nível da estrutura, que influencia todas as outras propriedades de uma forma mais ou menos marcante. Assim, os primeiros resultados apresentados referem-se à porosidade do papel, seguidamente estudaram-se as propriedades topográficas, as propriedades ópticas e finalmente as características químicas da superfície e de imprimabilidade.

As propriedades porosimétricas foram avaliadas através da técnica da porosimetria de intrusão de mercúrio que determina propriedades ao nível dos poros, dos microvazios existentes na estrutura e à superfície do papel. A análise topográfica dos papéis foi realizada a várias escalas, estudaram-se a macrorugosidade, a microrugosidade e a rugosidade óptica e estabeleceram-se correlações com outras propriedades tais como as características ópticas, que são extremamente importantes tanto para o papel como para a comunicação impressa. As propriedades ópticas foram determinadas convencionalmente e uma vez mais escolheram-se as mais pertinentes para o estudo que se pretendia. As características químicas da superfície e de imprimabilidade foram objecto de um estudo que visava caracterizar os papéis em termos de aptidão à impressão a jacto de tinta.

III.1. Propriedades Porosimétricas – Porosimetria de Intrusão de Mercúrio

III.1.1. Introdução

O papel não é uma mera teia de fibras e minerais, no seu interior e na sua superfície existem numerosos poros que influenciam as suas propriedades ópticas, estruturais, mecânicas e de aptidão à impressão. A rede de poros criada pela rede de fibras é extremamente relevante, assim a caracterização do papel no aspecto estrutural, não se pode considerar completa se não falarmos dos espaços vazios (poros) existentes no papel. A importância dos poros é muito grande porque influencia as propriedades ópticas do papel, contribuindo para uma maior ou menor dispersão da luz e as propriedades de absorção de líquidos, como por exemplo as tintas que se usam nos processos de impressão. A absorvidade dos papéis é fundamental em várias aplicações e não está apenas relacionada com o facto do papel ser um material poroso. Pois não são apenas os poros entre as fibras e os minerais que podem absorver líquidos, as fibras por si só também absorvem líquidos porque têm a capacidade de intumescer. Em suma, o papel é um sistema com duas fases, ambas potencialmente absorventes.

No caso dos papéis revestidos, dado que o componente que existe em maior quantidade no revestimento é o pigmento, a avaliação da qualidade do papel exige o estudo da distribuição granulométrica das partículas, da sua forma e da sua capacidade de empacotamento uma vez que afectam a estrutura dos poros. É para esta caracterização que a técnica da porosimetria de intrusão de mercúrio se torna útil.

O volume aparente dos poros numa amostra de papel pode ser calculado com base na densidade aparente do papel. As irregularidades da superfície do papel podem ser entendidas como uma extensão do sistema de poros o que significa que a definição exacta da porosidade do papel apresenta algumas dificuldades tal como acontece com a rugosidade.

O sistema de poros é acessível através dos intervalos (vazios) que existem entre as fibras da superfície do papel. Para descrever a distribuição dimensional dos poros considera-se que o papel pode ser descrito por um modelo que admite que os poros são cilíndricos e que apresentam aberturas circulares. Assumindo isto, a distribuição dimensional dos poros pode ser obtida pelo método da porosimetria de intrusão de mercúrio. É complicado definir a transição entre as depressões superficiais e os poros internos, no entanto, considera-se que este método fornece uma boa indicação da estrutura interna do papel.

Admite-se ainda que a estrutura dos poros, num papel convencional, pode ser representada, aproximadamente, por uma distribuição normal logarítmica (Andersson, 1995; Beazley, 1993; Bristow, 1986).

III.1.1.1. Porosidade do Papel

A porosidade do papel é um parâmetro diferente da sua permeabilidade que caracteriza a condutividade de fluidos no meio poroso. A porosidade, de símbolo ε , corresponde à fracção de vazio num meio poroso. De acordo com esta definição:

$$\varepsilon = (\text{volume de vazio} / \text{volume aparente do papel}) * 100 (\%)$$

A porosidade pode expressar-se em função do volume específico do papel (vol. esp.). Para um papel constituído apenas por fibras de celulose, temos:

$$\varepsilon = [1 - (0,65 / \text{vol. esp.})] * 100 (\%)$$

sendo 0,65 cm³/g o volume específico da celulose.

Na tabela seguinte podemos avaliar a importância que assume a fracção de vazio numa folha de papel. Os valores de ε que figuram na tabela III.1.1 foram calculados a partir do volume específico dos papéis.

Tabela III.1.1 – Porosidade de diferentes papéis

| | Papel mata-borrão | Papel jornal | Papel cristal |
|--|-------------------|--------------|---------------|
| Volume Específico (cm ³ /g) | 2,25 | 1,45 | 0,84 |
| Porosidade ε (%) | 71 | 55 | 22 |

III.1.1.2. Porosidade Interna e Porosidade Superficial

Existem dois tipos de porosidade: a porosidade interna e a porosidade superficial como se ilustra na figura III.1.1. Consideram-se estas duas fracções da porosidade total:

$$\varepsilon = \text{porosidade superficial} + \text{porosidade interna (\%)}$$

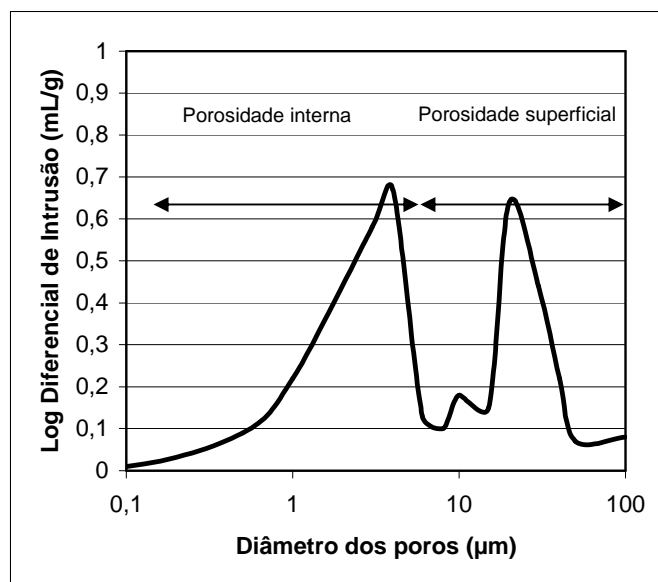


Figura III.1.1 – Dois tipos de porosidade, interna e superficial em papel não revestido.

III.1.1.3. Medição da Porosidade

A porosimetria de intrusão de mercúrio tem sido largamente utilizada como técnica experimental para caracterizar vários aspectos de materiais porosos e de pós. Esta técnica foi proposta em 1921 por Washburn (Webb e Orr, 1997) que sugeriu a possibilidade de se obter a distribuição de diâmetros de poros a partir da relação pressão-volume durante a penetração do mercúrio num material poroso. Este método foi aplicado, pela primeira vez, por Henderson e colaboradores em 1940 (Terrence, 1997), e tem vindo a desenvolver-se desde então, sendo recentemente utilizado em vários estudos com conclusões e correlações muito interessantes (Velho, 2008; Resch, 2008; Ridgway, 2007; Santos e Velho, 2007; Velho, 2006; Moura *et al.*, 2005; Lee *et al.*, 2005; Conceição *et al.*, 2004; Conceição *et al.*, 2003; Chinga *et al.*, 2002; Velho, 2002; Moura *et al.*, 2002; Velho *et al.*, 2001; Velho e Santos, 2000; Zang e Aspler, 1995; Fineman *et al.*, 1990). A técnica baseia-se no facto do mercúrio se comportar como um fluido não-molhante, em relação à

maior parte das substâncias, não penetrando espontaneamente nos poros dos materiais e fornecendo um vasto leque de parâmetros como: volume total de intrusão, área total dos poros, diâmetro médio dos poros, porosidade e densidade aparente entre outros (Velho, 2003). Uma amostra de um sólido poroso é encerrada num recipiente dotado de um capilar, sendo feito o vácuo sobre a mesma e sendo preenchido o recipiente e o capilar com mercúrio. Ao aumentar a pressão sobre o líquido este penetra nos poros da amostra reduzindo o volume no capilar (figura III.1.2).

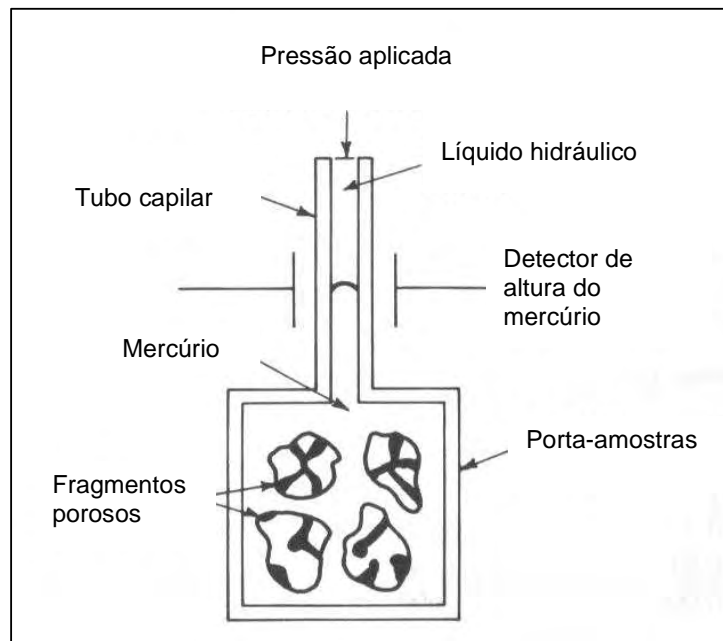


Figura III.1.2 – Esquema de um porosímetro de intrusão de mercúrio (adapt. Reed, 1995).

No porosímetro de intrusão de mercúrio faz-se penetrar progressivamente o mercúrio na amostra aumentando a pressão de mercúrio por patamares. A fracção de vazios da amostra que é progressivamente saturada corresponde a poros cada vez mais pequenos cujo diâmetro médio equivalente (Φ) se relaciona com a pressão por esta relação:

$$\Phi = - (4 \gamma \cos\theta)/p$$

sendo: p = pressão exercida sobre o mercúrio

γ = tensão superficial do mercúrio (480 dynes/cm, em média)

θ = ângulo de molha do mercúrio e do papel (140°, em média)

O porosímetro de intrusão de mercúrio permite medir o volume da amostra a uma pressão de mercúrio nula assim como a sua porosidade quando a amostra fica progressivamente saturada.

De acordo com esta teoria, os poros são considerados cilíndricos e apesar de, na realidade, não o serem, aceita-se este modelo para avaliar a estrutura porosa do papel. As curvas que representam ε em função da pressão de mercúrio ou do diâmetro dos poros na escala logarítmica indicam-nos a porosidade acumulada do papel. Nestas curvas, as regiões onde a inclinação aumenta indicam uma penetração rápida do mercúrio e portanto poros de dimensão mais preponderante na estrutura porosa.

A porosidade superficial conta com os poros com um diâmetro compreendido entre 10 μm e 100 μm , enquanto a porosidade interna é constituída pelos poros com diâmetros situados entre 0,1 μm e 10 μm . Os poros intermédios correspondem àqueles que estão em contacto com uma das faces do papel e que têm um diâmetro situado entre 7 μm e 20 μm . Esta classe de poros está associada à porosidade superficial e relacionada com a rugosidade do papel que é medida pelos métodos convencionais: Bendtsen, Sheffield, Bekk, Parker Print-Surf e IGT.

Cada tipo de papel de acordo com o seu grau de refinação, a sua composição, a calandragem a que foi sujeito, entre outras variáveis, apresenta uma curva de porosidade acumulada, com uma ou mais famílias de poros característicos. A refinação da pasta, a calandragem do papel ou o revestimento diminuem a porosidade do papel e deslocam o diâmetro médio dos poros para dimensões mais pequenas (Silvy *et al.*, sd).

III.1.2. Resultados

Os resultados que de seguida se apresentam foram obtidos no equipamento Poresizer 9320 da Micromeritics que permite medir poros com um diâmetro situado na gama de 140 μm a 0,007 μm correspondendo à pressão de enchimento do penetrómetro - cerca de 1,6 psia e ao máximo de pressão de intrusão – 30000 psia (Moura e Figueiredo, 2002). O ângulo de contacto entre o mercúrio e a celulose é de 137° (Clark, 1985) e foi o valor usado nas determinações. A média da massa das amostras foi de 0,321 g, o tempo de equilíbrio de 20 seg. e o volume máximo de intrusão foi de 0,0500 mL/g. Os parâmetros obtidos foram: volume total intrudido (mL/g), área total dos poros (m^2/g), diâmetro médio dos poros (μm), densidade aparente (g/mL) e porosidade de intrusão (%).

Um dos maiores problemas na avaliação dos papéis revestidos é a caracterização da estrutura da camada de revestimento. A porosimetria de intrusão de mercúrio é extremamente útil porque nos permite estimar a fracção de vazios do revestimento e a distribuição dimensional dos poros entre outros parâmetros. O volume dos poros da camada de revestimento é obtido subtraindo o volume dos poros do papel base, que se situam na gama de 0,1-1 μm , ao volume dos poros, na mesma gama, do papel revestido. Apesar desta determinação não reflectir exactamente a realidade porque a calandragem exerce uma certa influência sobre a distribuição dimensional dos poros, os resultados obtidos para diferentes papéis revestidos com vários pigmentos são muito interessantes e permitem estabelecer boas correlações entre a estrutura porosa do papel e as suas propriedades ópticas nomeadamente com o coeficiente específico de dispersão da luz. Esta ferramenta pode tornar-se poderosa para orientar simultaneamente a optimização das propriedades ópticas, de resistência mecânica e de aptidão à impressão porque a variação da porosidade resulta muitas vezes em compromissos, uma vez que sistemas que permitem gerar poros de maiores dimensões, geralmente podem beneficiar ambas as propriedades (Resch *et al.*, 2008; Velho e Santos, 2000; Johnson *et al.*, 1999).

III.1.2.1. Papéis Revestidos com Carbonatos de Cálcio Natural e Precipitado

Os resultados que se apresentam na figura III.1.3 referem-se a papéis revestidos que foram produzidos com carbonatos de cálcio, um precipitado de hábito escalenoédrico (P) e outro natural com partículas de forma romboédrica (G). A figura III.1.3 mostra a distribuição dimensional dos poros de dois papéis revestidos e do papel base utilizado (b). Se compararmos os resultados obtidos para poros com diâmetro na gama de 0,1-1 μm podemos observar que a camada de revestimento com o pigmento precipitado (P) é muito mais porosa do que a camada de revestimento que foi produzida usando como pigmento o carbonato de cálcio natural G. Este resultado deve-se ao facto do pigmento P, em si, ser naturalmente poroso e formar aglomerados designados por *clusters*, enquanto o pigmento G tende a formar estruturas mais compactas, porque as suas partículas apresentam uma forma romboédrica e uma maior capacidade para empacotar.

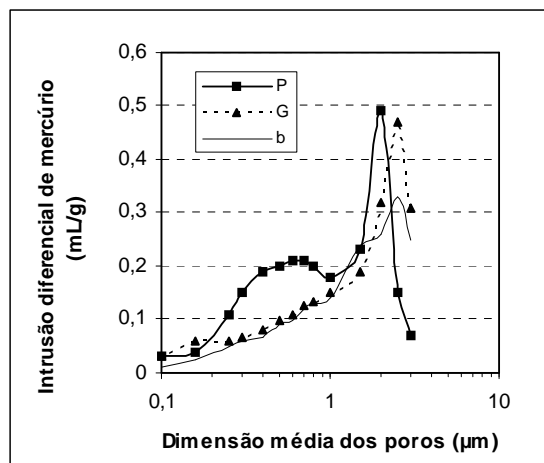


Figura III.1.3 – Distribuição dimensional dos poros em papéis revestidos e no respectivo papel base (Velho e Santos, 2004).

III.1.2.2. Papéis Revestidos com Caulino

Os gráficos das figuras III.1.4 e III.1.5 foram construídos a partir da análise porosimétrica de papéis revestidos com caldas de caulino fino (K2) com 32,5 e 30% de teores de sólidos, respectivamente. Ao analisarmos estes dados verificamos que para os papéis revestidos com a calda mais concentrada (figura III.1.4) apenas a formulação com a mistura de modificadores reológicos se destaca no conjunto das quatro. Estranhamente, a calda sem modificador gerou um papel com uma porosidade muito semelhante àquela que se atingiu com as CMCs aplicadas individualmente. Parece que, neste aspecto, os modificadores reológicos não revelam qualquer influência.

Em relação aos papéis produzidos com a calda menos concentrada, os resultados da figura III.1.5 são substancialmente diferentes. A mistura de CMCs origina uma estrutura porosa elevada e semelhante àquela que se obtém quando se reveste o papel com a calda sem modificador, contrariamente ao que aconteceu nos papéis estudados cujos resultados figuram no gráfico da figura III.1.4. Os dois modificadores reológicos aplicados individualmente não se mostram capazes de criar diferenças ao nível dos poros do papel.

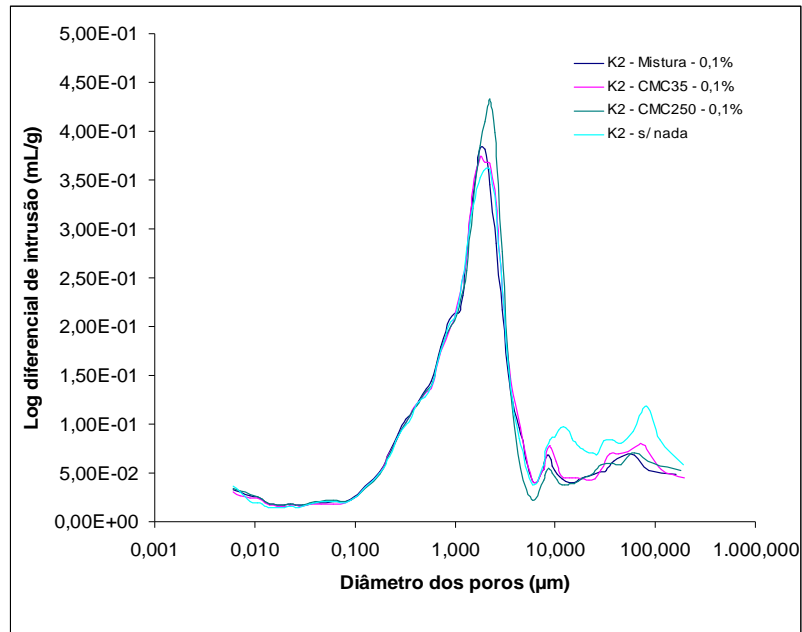


Figura III.1.4 – Distribuição dimensional dos poros em papéis revestidos com uma calda contendo caulino (32,5%).

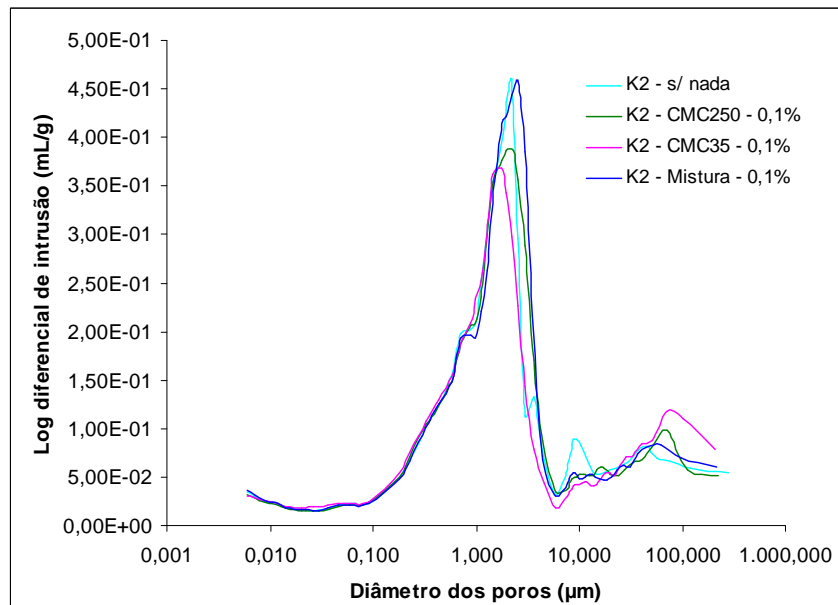


Figura III.1.5 – Distribuição dimensional dos poros em papéis revestidos com uma calda contendo caulino (30%).

A tabela III.1.2 apresenta dados porosimétricos obtidos para papéis revestidos com caulino grosseiro (K4) com um teor de sólidos de 35%. Observa-se um incremento em todos os parâmetros excepto na densidade aparente, quando a concentração de CMC

passa de 0,1% para 0,2%. Este fenómeno pode ser explicado através do aumento das propriedades viscoelásticas que ocorre nas caldas de revestimento com 0,2% de CMC provocando um volume de poros mais elevado mas com poros de menores dimensões.

Tabela III.1.2 – Resultados para papéis revestidos com caulino (35%).

| | Formulações | | Mistura | | Mistura | |
|--|-------------|--------|------------------|------------------|---------|--------|
| | CMC35 | CMC35 | CMC35/ CMC250 | CMC35/ CMC250 | CMC250 | CMC250 |
| Parâmetros Porosimétricos | 0,1% | 0,2% | 0,1% | 0,2% | 0,1% | 0,2% |
| Volume total de intrusão (mL/g) | 0,4106 | 0,4400 | 0,3911 | 0,4670 | 0,4221 | 0,4495 |
| Área total dos poros (m ² /g) | 7,176 | 7,256 | 6,442 | 6,880 | 5,983 | 6,712 |
| Diâmetro mediano dos poros (µm) | 1,846 | 1,992 | 1,704 | 2,063 | 1,892 | 2,056 |
| Diâmetro médio dos poros (µm) | 0,229 | 0,243 | 0,243 | 0,272 | 0,268 | 0,282 |
| Porosidade (%) | 41,31 | 43,06 | 40,67 | 43,79 | 41,89 | 43,73 |
| Densidade aparente (g/mL) | 1,006 | 0,979 | 1,040 | 0,938 | 0,992 | 0,973 |

A CMC35 é responsável por um papel revestido com poros de diâmetros médios menores e conseqüentemente maior área total dos poros, seguido pela mistura e finalmente pela CMC250.

III.1.2.3. Papéis Revestidos com Carbonato de Cálcio Precipitado e Caulino

No que diz respeito aos papéis revestidos com a mistura caulino e carbonato de cálcio precipitado (20:80) com um teor de sólidos de 35%, verifica-se que esta combinação de pigmentos proporciona caldas pouco sensíveis ao tipo de modificador reológico presente no banho de revestimento (figura III.1.6). Relativamente à porosidade não se realça nenhuma formulação por oposição ao que ocorre com outras propriedades como iremos ver adiante.

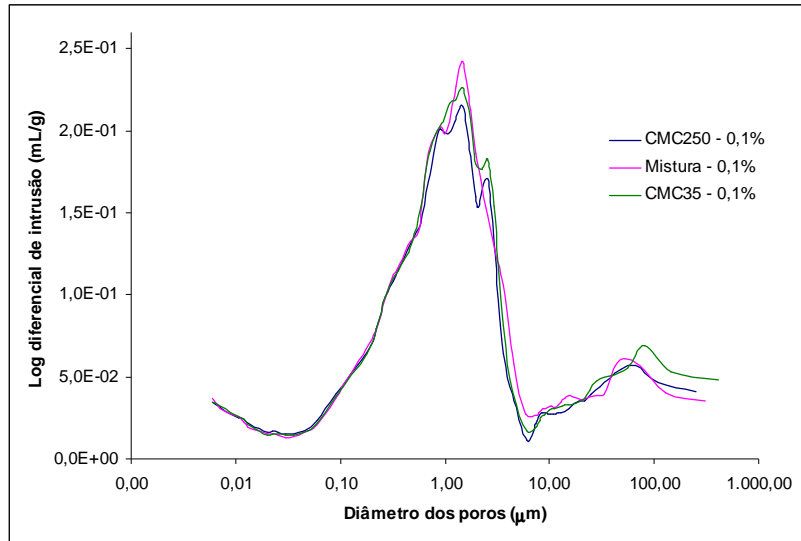


Figura III.1.6 – Distribuição dimensional dos poros em papéis revestidos com uma calda contendo caulino e carbonato de cálcio precipitado (35%).

III.1.2.4. Papéis Revestidos com Carbonato de Cálcio Precipitado

A influência dos modificadores reológicos na porosidade dos papéis revestidos com o carbonato de cálcio precipitado escalenoédrico - Albagloss (50%) é notória, as CMCs proporcionam estruturas mais porosas do que o HEC e o MHPC. Este facto deve-se às diferenças químicas e estruturais que existem entre os diferentes modificadores reológicos.

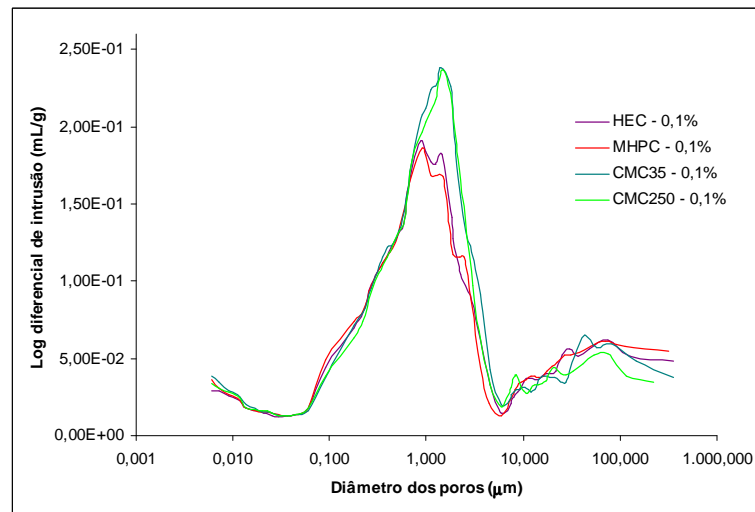


Figura III.1.7 – Distribuição dimensional dos poros em papéis revestidos com uma calda contendo carbonato de cálcio precipitado escalenoédrico - Albagloss (50%).

III.1.2.5. Papéis Revestidos com Carbonato de Cálcio Natural

Na tabela III.1.3 figuram os dados relativos a papéis revestidos com três caldas de formulações diferentes; o pigmento usado foi o carbonato de cálcio natural (GCC) com um teor de sólidos de 50% (v/v). Os modificadores reológicos têm capacidade para interferir na forma como as partículas dos pigmentos se encaixam na camada de revestimento, neste caso particular as diferenças não são pontuais. Estas reflectem em todos os papéis analisados que apresentam diferenças notórias ao nível da área total dos poros e da porosidade. Quanto aos diâmetros dos poros, estes sofrem uma variação ligeira. Os poros têm diâmetros situados no intervalo 0,2-0,3 μm , considerado ideal para uma óptima dispersão da luz segundo Abrams *et al.* (1996).

Tabela III.1.3 – Resultados para papéis revestidos com GCC.

| Formulações | CMC35 0,2% | Mistura CMC35/CMC250 0,2% | CMC250 0,2% |
|--|---------------|---------------------------------|----------------|
| Parâmetros Porosimétricos | | | |
| Volume total de intrusão (mL/g) | 0,4172 | 0,4599 | 0,4065 |
| Área total dos poros (m ² /g) | 6,840 | 6,003 | 5,760 |
| Diâmetro mediano dos poros (μm) | 1,7966 | 2,1170 | 1,8403 |
| Diâmetro médio dos poros (μm) | 0,2440 | 0,2626 | 0,2823 |
| Porosidade (%) | 42,53 | 44,21 | 40,86 |
| Densidade aparente (g/mL) | 1,0192 | 0,9613 | 1,0052 |

Dos dados da tabela acima podemos salientar o seguinte: os resultados respeitantes à superfície total dos poros demonstram que as caldas com CMC35 originam, no papel, um revestimento com uma estrutura onde os poros são mais pequenos do que os que se formam com as caldas que utilizam CMC250. Como este modificador reológico tem um efeito reo-espessante (provoca um aumento na viscosidade aparente da calda quando esta é sujeita à aplicação de uma força), a estrutura que resulta da sua aplicação apresenta menor superfície de poros e menor volume de mercúrio intrudido. Como consequência deste resultado os papéis revestidos com formulações onde o modificador reológico é a CMC35 apresentam valores mais elevados de dispersão da luz como veremos adiante (III.3. Propriedades Ópticas). A mistura dos dois modificadores reológicos não tem sempre o mesmo comportamento, se por vezes apresenta valores

intermédios relativamente aos valores obtidos com os modificadores puros, noutros parâmetros apresenta resultados extremos como é o caso, por exemplo, da porosidade.

III.1.3. Conclusões

A quantidade e a geometria dos poros do papel influenciam, no limite, todas as suas propriedades e aplicações porque condicionam a capacidade do papel para reagir à calandragem, para absorver os líquidos e finalmente para reflectir a luz. Para que o papel desenvolva um perfil adequado ao seu uso final é necessário controlar a sua porosidade, para atingir este objectivo o uso da porosimetria de intrusão de mercúrio torna-se uma ferramenta importante. Este método é muito sensível e versátil, permite distinguir papéis produzidos com caldas com diferentes modificadores reológicos assim como permite obter resultados que facilmente se correlacionam com as propriedades ópticas e de imprimabilidade dos papéis como se pode verificar nas figuras III.3.13 e III.5.16, respectivamente.

III.1.4. Referências Bibliográficas

Abrams, L., Favorite, C., Capano, P. e Johnson, R., (1996), Using Mercury Porosimetry to Characterize Coating Pore Structure and its Relation to Coating Optical Performance, *Proc. TAPPI Coating Conference*, Atlanta - EUA, pp 185-192.

Andersson, L., (1995), Some Principles of Coating Formulation em *Paper Coating Additives*, Tappi Press, Atlanta - EUA.

Beazley, K., (1993), Surface Coating em *Pira Reviews of Pulp and Paper Technology*, Pira International, Manchester - Reino Unido.

Bristow, J.A., (1986), Paper - Structure and Properties, Bristow, J.A. e Kolseth, P. (Eds), Marcel Dekker, NY - EUA.

Chinga, G., Helle, T. e Forseth, T., (2002), Quantification of Structure Details of LWC Paper Coating Layers, *Nordic Pulp Paper Research Journal*, 17(3): 313-318.

Clark, J.A., (1985), *Pulp Technology and Treatment for Paper*, 2ª Ed., Miller Freeman Publications, San Francisco - EUA.

Conceição, S., Santos, N.F. e Velho, J., (2004), A Porosimetria de Intrusão de Mercúrio no Estudo de Papéis Revestidos, *Pasta e Papel*, Maio 2004, pp 44-49.

Conceição, S., Santos, N.F., Velho, J., Quinta Ferreira, M. e Ferreira, J.M.F., (2003), Relationship between Rheology of Coating Colours and Porosimetric Characteristics of Coated Papers, *Proc. European Rheology Conference AERC2003*, Guimarães - Portugal, pp 69.

Fineman, I., Bergenblad, H. e Pauler, N., (1990), Influence of Fillers on the Pore Structure of Paper, *Papier*, 44(10A): 56-62.

Johnson, R.W., Abrams, L., Maynard, R.B. e Amick, T.J., (1999), Use of Mercury Porosimetry to Characterize Pore Structure and Model End-use Properties of Coated Papers – Part I: Optical and Strength Properties, *Tappi Journal* 82(1): 239-251.

Lee, H-K., Joyce, M. e Fleming, P., (2005), Influence of Pigment Size and Pigment Ratio on Printability of Glossy Ink Jet Paper Coatings, *Journal of Imaging Science and Technology*, 49(1): 54-60.

Moura, M.J. e Figueiredo, M.M., (2002), Aplicação das Técnicas de Picnometria de Gás e de Porosimetria de Mercúrio à Caracterização da Madeira de *E. Globulus*, *Silva Lusitana* 10(2): 207-216.

Moura, M.J., Ferreira, P.J. e Figueiredo, M.M., (2002), The Use of Mercury Intrusion Porosimetry to the Characterization of Eucalyptus Wood, Pulp and Paper, *Proc. CD Congreso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel CIADICYP2002*, Campinas - Brasil, 7 p.

Moura, M.J., Ferreira, P.J. e Figueiredo, M.M., (2005), Mercury Intrusion Porosimetry - A Valuable Tool for the Characterization of Wood, Pulp and Paper, *Powder Technology*, 160(2): 61-66.

Reed, J.S., (1995), *Principles of Ceramics Processing*, 2ª Ed., John Wiley & Sons, NY - EUA.

Resch, P., Bauer, W. e Hirn, U., (2008), Pore Structure Change Due to Calendering and its Effect on Ink Setting Behaviour – Review and Novel Findings, *Proc. 10th Advanced Fundamentals Coating Symposium*, Montréal - Canadá, 12 p.

Ridgway, C.J., (2007), Determining Bulk Density and Coating Porosity for Coated Paper Samples, COST Action E32: Characterisation of Paper Surfaces for Improved Printing Paper Grades, Grenoble - França.

Santos, N.F. e Velho, J., (2007), A Influência da Reologia das Caldas de Revestimento na Porosimetria de Papéis Revestidos, *Proc. XX Encontro Nacional da Tecnicelpa*, Tomar - Portugal, pp 269-272.

Silvy, J., Pannier, C. e Veyre, J., (sd), La structure du Support Papier: Son Influence sur les Caractéristiques des Matériaux Composites, Document n°5, Ecole Française de Papeterie – Laboratoire de Physique du Papier, Grenoble - França, 44 p.

Terrence, A., (1997), Particle Size Measurement - Surface Area and Pore Size Determination, 5ª Ed., Chapman & Hall.

Velho, J. e Santos, N.F., (2000), Ground and Precipitated Calcium Carbonate Optical Performance Using Mercury Intrusion Porosimetry Method, *Proc. 33º Congresso ABTCP-TAPPI*, S. Paulo - Brasil, 8 p.

Velho, J., (2002), Mineral Fillers and their Influence on Paper Properties, *Proc. CD Congreso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel CIADICYP2002*, Campinas - Brasil, 12 p.

Velho, J., (2003), Mineral Fillers for Paper: Why, What, How, Tecnicelpa, Tomar - Portugal.

Velho, J., (2006), A Influência das Propriedades das Cargas Minerais na Porosidade Interna de Papéis de Impressão e Escrita, *Proc. CD Congreso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel CIADICYP2006*, Santiago e Valdivia - Chile, 8 p.

Velho, J., (2008), Análise da Influência das Cargas Minerais na Resistência Mecânica de Papéis por Porosimetria de Intrusão de Mercúrio, *Proc. CD Congreso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel CIADICYP2008*, Guadalajara - México, 8 p.

Velho, J., Santos, N.F. e Gomes, C., (2001), Mineral Filler Pore Structure and Paper Properties, *Tappi Journal*, 84(12): 1-15.

Velho, J. e Santos, N.F., (2004), Coating Structure with Calcium Carbonate Pigments and its Influence on Paper and Print Gloss, *Pulp & Paper Canada*, 105(9): 216-219.

Webb, P.A. e Orr, C., (1997), Analytical Methods in Fine Particle Technology, Micromeritics Instrument Corporation, EUA, pp 155-191.

Zang, Y. e Aspler, J., (1995), The Influence of Coating Structure on the Ink Receptivity and Print Gloss of Model Clay Coatings, *Tappi Journal*, 78(1): 147-154.

III.2. Propriedades Topográficas

III.2.1. Perfilometria

III.2.1.1. Introdução

A rugosidade do papel é uma característica superficial importante, em particular para papéis de impressão e escrita, e está relacionada com a formação da folha durante o processo de produção do papel. Por sua vez, a formação depende da morfologia das fibras, das características dos minerais presentes na suspensão, dos tratamentos que sofre a suspensão fibrosa antes da caixa de chegada e dos vários equipamentos do processo nomeadamente da máquina de papel. Para melhorar a superfície do papel este pode ser calandrado em máquina ou fora de máquina nas supercalandras, pigmentado ou revestido.

É mais fácil entender o conceito de rugosidade do que medir esta propriedade que varia em diferentes escalas: macro, micro e até nanoescala. A superfície do papel é caracterizada por três classes de rugosidade (Kuparinen, 2005):

rugosidade óptica < 1 μm

microrugosidade entre 1 μm e 100 μm

macrorugosidade entre 0,1 mm e 1 mm

As variações em cada uma destas escalas estão relacionadas com um leque muito vasto de factores. A rugosidade óptica está relacionada com as propriedades superficiais das partículas não fibrosas e das fibras. A microrugosidade é função da forma e da distribuição das fibras, dos finos e dos minerais e, finalmente, a macrorugosidade depende da formação do papel. Todas estas categorias de rugosidade afectam o brilho do papel, a macrorugosidade é a que tem uma influência dominante nas propriedades de impressão e do revestimento (Niskanen, 1998). Vários estudos, ao longo dos últimos 15 anos, têm abordado estas relações de dependência e estabelecido correlações com a qualidade da impressão (Velho e Santos, 2009; Velho e Santos, 2007; Velho e Santos, 2005; Velho *et al.*, 2004; Conceição *et al.*, 2004a; Jarvinen *et al.*, 1999; Varnell, 1998; Béland e Mangin, 1995; Wagberg e Johansson, 1993) com o revestimento e a calandragem entre outros (Conceição *et al.*, 2004b; Conceição *et al.*, 2003a, 2003b; Béland *et al.*, 2000; Moreau-Tabiche, 2000; Soysouvanh *et al.*, 2000; Moreau-Tabiche *et al.*, 1997; Yamauchi e Kishimoto, 1996).

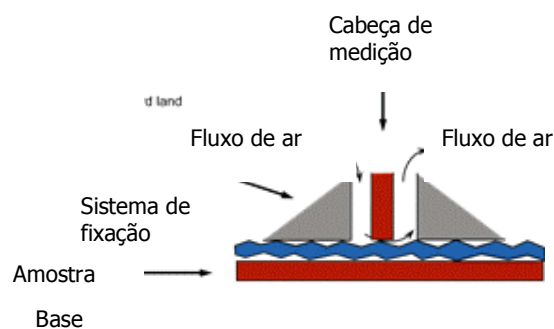
III.2.1.2. Métodos de Avaliação da Topografia

Podemos considerar que o conceito de rugosidade se baseia num desvio relativamente a uma superfície perfeitamente plana, onde todos os elementos estão ao mesmo nível. Em termos de microrugosidade, a superfície do papel é caracterizada por uma anisotropia que não é detectada pelos métodos convencionais, uma vez que estes avaliam apenas o fluxo de ar que se escapa entre a cabeça de leitura do equipamento e a superfície do papel de forma isotrópica. O interesse fundamental da avaliação da topografia, para além da avaliação da rugosidade, reside no facto de eventualmente permitir a determinação, com mais rigor, das fortes relações existentes entre várias propriedades do papel e a geometria microscópica tridimensional da sua superfície.

Um método directo de medição da rugosidade do papel consiste no registo topográfico da sua superfície. No entanto, nos últimos anos, existe um interesse particular na obtenção de imagens da topografia dos papéis onde os valores numéricos das “depressões” e dos “picos” dão lugar às imagens.

Começando por referir os métodos tradicionais que permitem avaliar as irregularidades da superfície dum papel – Bekk, Sheffield, Bendtsen e Parker Print-Surf (PPS), na figura III.2.1.1 ilustram-se os últimos dois desses métodos.

(a)



(b)

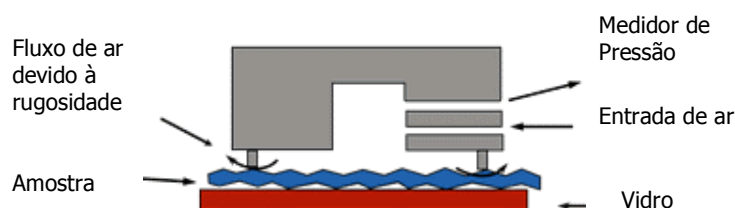


Figura III.2.1.1 – Esquemas dos métodos Parker Print-Surf (PPS) (a) e Bendtsen (b).

Estes métodos determinam a rugosidade medindo o fluxo de ar que passa entre a superfície do papel e uma superfície de referência sob condições específicas. Os três primeiros expressam a rugosidade em fluxo de ar ou resistência à passagem do ar em mL/min enquanto o PPS fornece um valor em μm que se refere à diferença entre um plano referência e a superfície do papel. Esta diferença é calculada através duma relação desenvolvida por John Parker, em 1965, na sua actividade ligada à produção de papéis de impressão e escrita, em Kent (Inglaterra), quando procurava um método para determinar a rugosidade de uma forma mais perceptível para os impressores. Esta forma de avaliar a rugosidade é discutível mas tem o mérito de fornecer um valor médio, com dimensão da profundidade das depressões superficiais em qualquer tipo de papel. Esta propriedade teve uma contribuição muito importante para os resultados da impressão, os métodos existentes naquela época não simulavam a pressão que ocorre durante um processo de impressão tipográfico ou litográfico. Neste equipamento, o provete é fixo entre uma cabeça de medição e uma base específica, que pode ser macia ou dura consoante o tipo de papel a avaliar. A pressão do ar que se escapa pela superfície do papel é convertida

numa escala em micrometros que representa os microdesvios que existem à superfície da amostra. Uma vantagem deste método é permitir que as medições sejam realizadas com uma pressão que pode variar entre 490 e 1960 kPa que é precisamente a gama dentro da qual, actualmente, varia o *nip* nos processos de impressão (Thompson, 2004).

Um dos processos mais usuais na avaliação da rugosidade (lisura) da superfície de um papel - o método Bendtsen - foi desenvolvido, em 1940, na Dinamarca e determina a rugosidade medindo o caudal de ar em vários rotâmetros, que se escapa entre um anel rígido em aço, com uma espessura de parede de 0,15 mm, que constitui o sensor do equipamento e as irregularidades da superfície do papel, com uma pressão inicial de 1,47 kPa. Este instrumento apresenta algumas desvantagens como a baixa reprodutibilidade dos resultados, a elevada necessidade de manutenção e o facto de existir uma grande dependência dos resultados relativamente ao operador porque a cabeça de leitura (anel) é colocada manualmente sobre o provete e o tempo entre a colocação da cabeça e a leitura nos rotâmetros não está especificado. Este método detecta a macrorugosidade do papel.

Para avaliar a microrugosidade nas duas direcções de fabrico do papel existem rugosímetros mecânicos (figura III.2.1.2), como o equipamento utilizado neste trabalho, o Perthometer S4P (Perthen) que avaliam a rugosidade através de perfis. Este método permite determinar, entre outros, três parâmetros para cada direcção considerados como os mais interessantes: R_a , rugosidade média expressa em μm que representa o desvio médio do perfil do papel relativamente a uma linha média; R_z que indica a média da distância entre picos e vales (μm), é a média de cinco distâncias pico-vale e finalmente R_{max} que aponta a distância máxima entre picos e vales (μm). O parâmetro R_z é geralmente o mais sensível às variações de rugosidade.

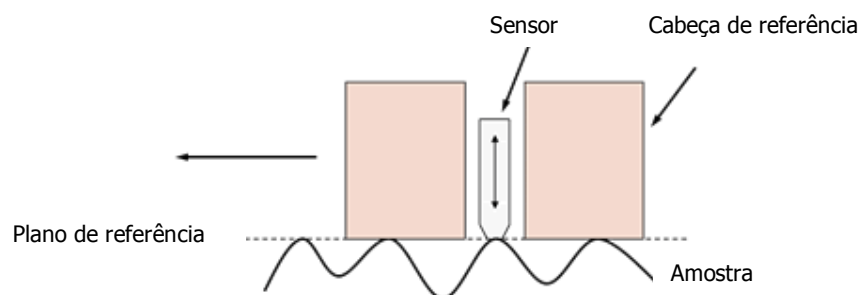


Figura III.2.1.2 – Esquema de um rugosímetro mecânico.

Uma das formas de corrigir a dependência da perfilometria relativamente à direcção do papel é o desenvolvimento de um índice que reúna as informações respeitantes às direcções MD e CD. Um índice possível e adoptado neste trabalho é o índice RZI, cuja expressão para a sua obtenção é representada a seguir:

$$RZI = [(Rz_{MD})^2 + (Rz_{CD})^2]^{1/2}$$

Finalmente, os equipamentos mais sofisticados para caracterizar a topografia do papel são os perfilómetros ópticos que usam raios laser como se fossem um estilete que percorre a superfície do papel (ver esquema da figura III.2.1.3). Um detector mede a luz laser que incide sobre a superfície a analisar assim como a luz que é reflectida por essa superfície, observando os desvios que ocorrem devido às irregularidades existentes. Este método oferece vantagens relativamente aos sistemas mecânicos como a maior resolução e a medição sem contacto, no entanto, apresenta o inconveniente das medições serem lentas (Kuparinen, 2005).

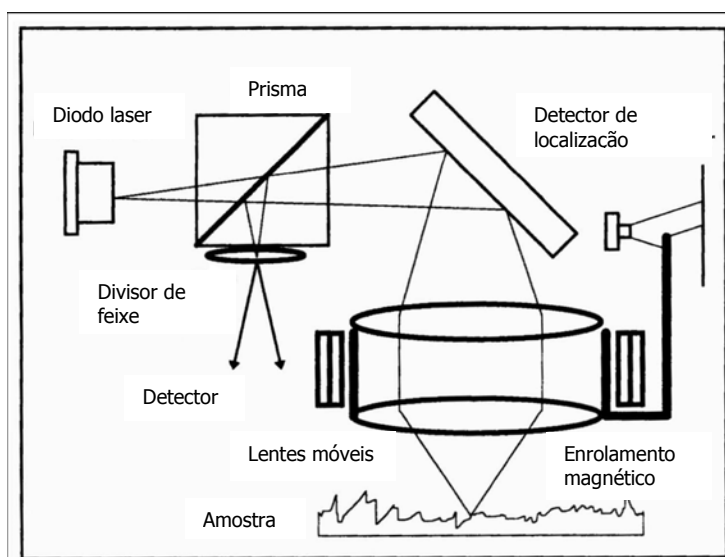


Figura III.2.1.3 – Princípio de funcionamento de um perfilómetro óptico (Wagberg e Johansson, 1993).

III.2.1.3. Resultados

Os resultados que seguidamente se apresentam foram obtidos em papéis revestidos com diferentes pigmentos, teores de sólidos variáveis, vários modificadores reológicos e

diferentes gramagens de revestimento. Estes dados pretendem cobrir um grande leque de situações e as correlações que se estabelecem tentam demonstrar o interesse da aplicação das várias técnicas na caracterização de papéis revestidos. Para um melhor entendimento da topografia da superfície do papel, os papéis revestidos foram analisados ao nível da macrorugosidade num perfilómetro, obtendo-se o índice RZI, e no equipamento convencional Bendtsen. A microrugosidade foi avaliada através da perfilometria óptica mas pode também ser avaliada, ainda que de uma forma indirecta, recorrendo à porosimetria de intrusão de mercúrio como se ilustra, apenas a título de exemplo, com a figura III.2.1.16.

III.2.1.3.1. Rugosidade Bendtsen *versus* Perfilometria Mecânica

Os perfilómetros medem a topografia real da superfície e têm uma resolução espacial melhor do que os equipamentos que medem caudais de ar, no entanto, apresentam uma grande desvantagem: efectuem as medições lentamente.

Os valores apresentados na tabela III.2.1.1 referem-se a dados de rugosidade avaliados pelos métodos convencionais Bendtsen e Parker Print-Surf e por perfilometria mecânica em papéis revestidos com caldas à base de carbonato de cálcio natural - GCC (G), de carbonato de cálcio precipitado escalenoédrico - PCC (P) e das formulações 1, 3 e 5.

Tabela III.2.1.1 – Parâmetros de rugosidade.

| Parâmetros de rugosidade | | Papel base | Formulações | | | | |
|-------------------------------------|------------------------|------------|-------------|------|------|------|------|
| | | | G | 1 | 3 | 5 | P |
| Direcção longitudinal (MD) | Ra (μm) | 1,30 | 0,52 | 0,67 | 0,61 | 0,59 | 0,56 |
| | Rz (μm) | 8,91 | 2,85 | 4,30 | 3,67 | 3,57 | 3,36 |
| | Rmax (μm) | 10,65 | 3,40 | 5,62 | 4,78 | 4,28 | 4,54 |
| Direcção transversal (CD) | Ra (μm) | 1,58 | 0,90 | 0,74 | 0,80 | 0,88 | 0,99 |
| | Rz (μm) | 10,73 | 4,73 | 4,80 | 4,88 | 4,89 | 4,93 |
| | Rmax (μm) | 13,79 | 5,78 | 5,48 | 5,34 | 5,45 | 5,49 |
| Bendtsen (mL/min) | | ---- | 108 | 106 | 72 | 76 | 63 |
| Parker Print-Surf (μm) | | ---- | 1,87 | 1,92 | 1,72 | 1,76 | 1,91 |

Facilmente se conclui que os dados são contraditórios quando se tenta estabelecer a comparação entre os resultados ao nível da macroescala (Bendtsen e Parker Print-Surf) e da microescala (perfilometria) (Santos e Velho, 2005; Conceição *et al.*, 2003a). Enquanto

a macrorugosidade (Bendtsen) diminui com o aumento do teor de PCC na calda, a microrugosidade aumenta o que significa que a forma das partículas tem efeito oposto nos dois tipos de rugosidade.

Na tabela III.2.1.2, os parâmetros de perfilometria mecânica dizem respeito a resultados obtidos em papéis revestidos com caldas à base de caulino (K4), com vários teores de sólidos, usando diferentes modificadores reológicos em duas concentrações diferentes (Conceição *et al.*, 2002).

Nos resultados da tabela III.2.1.2 existe uma tendência geral para um incremento dos parâmetros de rugosidade à medida que aumenta a concentração de CMC de 0,1% para 0,2%. A CMC35 é responsável pelas superfícies mais lisas, seguidamente aparecem os papéis em que a calda continha a mistura dos dois modificadores reológicos e finalmente as superfícies mais rugosas são as dos papéis revestidos com as caldas que continham CMC250. Estes resultados percebem-se uma vez que a rugosidade é uma propriedade que varia com as características viscoelásticas das caldas de revestimento e que a CMC250 com cadeias moleculares mais longas proporciona caldas mais viscosas.

Tabela III.2.1.2 – Parâmetros de perfilometria mecânica (μm).

| Direcção Formulações | Direcção Longitudinal (MD) | | | Direcção Transversal (CD) | | |
|-------------------------|-------------------------------|------|------|------------------------------|------|------|
| | Rz | Ra | Rmax | Rz | Ra | Rmax |
| CMC35 - 30% - 0,1% | 2,35 | 0,55 | 4,31 | 3,86 | 0,60 | 4,84 |
| CMC35 - 30% - 0,2% | 4,12 | 0,65 | 4,87 | 3,97 | 0,61 | 4,22 |
| CMC35 - 35% - 0,1% | 4,31 | 0,73 | 5,40 | 4,19 | 0,67 | 4,77 |
| CMC35 - 35% - 0,2% | 5,17 | 0,86 | 6,50 | 5,25 | 0,86 | 6,71 |
| CMC35 - 40% - 0,1% | 3,41 | 0,51 | 4,19 | 4,24 | 0,68 | 5,12 |
| CMC35 - 40% - 0,2% | 2,69 | 0,40 | 4,03 | 2,83 | 0,44 | 3,42 |
| Mistura - 30% - 0,1% | 3,98 | 0,66 | 4,76 | 3,80 | 0,63 | 4,41 |
| Mistura - 30% - 0,2% | 7,52 | 1,28 | 8,89 | 3,24 | 0,50 | 3,72 |
| Mistura - 35% - 0,1% | 5,01 | 0,84 | 6,16 | 4,25 | 0,70 | 5,07 |
| Mistura - 35% - 0,2% | 5,15 | 0,89 | 6,58 | 6,24 | 1,01 | 7,17 |
| Mistura - 40% - 0,1% | 2,95 | 0,67 | 5,67 | 5,21 | 0,78 | 5,02 |
| Mistura - 40% - 0,2% | 3,17 | 0,50 | 4,00 | 3,71 | 0,57 | 4,13 |
| CMC250 - 30% - 0,1% | 3,50 | 0,61 | 4,02 | 3,58 | 0,59 | 3,98 |
| CMC250 - 30% - 0,2% | 7,21 | 1,02 | 6,65 | 4,20 | 0,71 | 4,75 |
| CMC250 - 35% - 0,1% | 3,64 | 0,62 | 4,01 | 4,09 | 0,67 | 4,75 |
| CMC250 - 35% - 0,2% | 5,37 | 1,04 | 7,78 | 7,75 | 1,32 | 9,17 |
| CMC250 - 40% - 0,1% | 2,88 | 0,46 | 4,98 | 4,34 | 0,56 | 5,04 |
| CMC250 - 40% - 0,2% | 3,57 | 0,57 | 4,34 | 2,98 | 0,51 | 3,89 |

A principal observação que se pode fazer acerca destes dados é que os papéis revestidos com caldas com caulino K4 e teor de sólidos intermédio (35%) apresentam uma microrugosidade mais elevada, especialmente quando a concentração de CMC é de 0,2%.

Estes resultados são concordantes com os que foram obtidos para a macrorugosidade e originam resultados de brilho do papel algo inesperados como se verifica na figura III.2.1.4.

A figura III.2.1.4 apresenta a correlação existente entre a rugosidade Bendtsen e o brilho do papel para os 18 papéis revestidos com caulino cujas formulações constam na tabela III.2.1.2. Os papéis que apresentam melhor brilho são os que estão assinalados pela elipse e correspondem às formulações com 35% de teores de sólidos. Da análise do gráfico conclui-se que os resultados variam mais com os teores de sólidos das caldas do com o modificador reológico utilizado. Provavelmente, a concentração de 35% é a mais vantajosa para produzir uma superfície com maior apetência para reflectir a luz apesar da sua macrorugosidade ser a mais elevada. Este aspecto vem confirmar que nem sempre as superfícies mais lisas resultam melhor em termos de brilho, a forma das partículas e a geometria dos poros têm muita importância e, por vezes, poros superficiais de maiores dimensões melhoram o brilho (Chinga *et al.*, 2002).

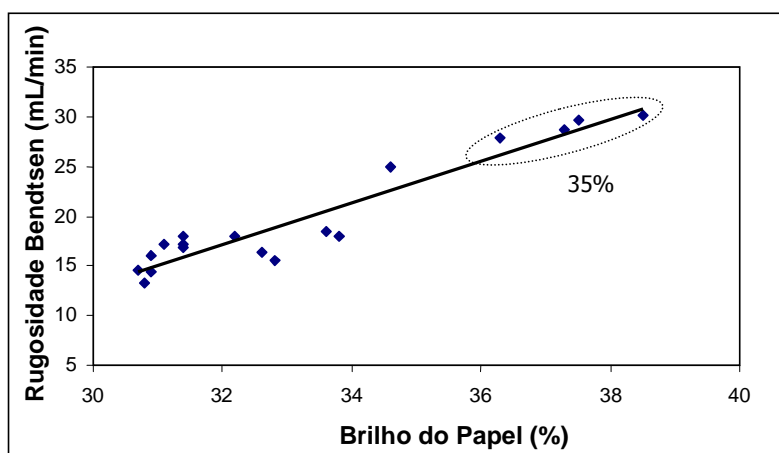


Figura III.2.1.4 – Correlação entre rugosidade Bendtsen e brilho do papel (Conceição *et al.*, 2002).

O gráfico da figura III.2.1.5 mostra os resultados obtidos em papéis revestidos com diferentes pigmentos (PCC-carbonato de cálcio precipitado; K-caulino; GCC-carbonato de cálcio natural) e com vários teores de sólidos (25%, 30%, 32,5%, 40% e 50%). Verifica-se que o caulino, devido à natureza lamelar das partículas de caulinite, que se orientam preferencialmente no plano XY do papel, é responsável por produzir um papel com elevada lisura. Os resultados obtidos mostram que a rugosidade Bendtsen foi sensível às diferentes situações e reflectiu com lógica as diferentes formulações. Os papéis revestidos

com PCC apresentam rugosidades francamente maiores do que os outros papéis, isto devido à forma escalenoédrica das suas partículas.

A formulação 0 corresponde a uma calda sem modificador reológico, as formulações 1 e 2 contêm CMC35 com 0,1% e 0,2% respectivamente, as formulações 3 e 4 contêm CMC250 com 0,1% e 0,2% respectivamente e as formulações 5 e 6 foram preparadas com uma mistura de 1:1 dos dois modificadores nas proporções de 0,1 e 0,2% respectivamente.

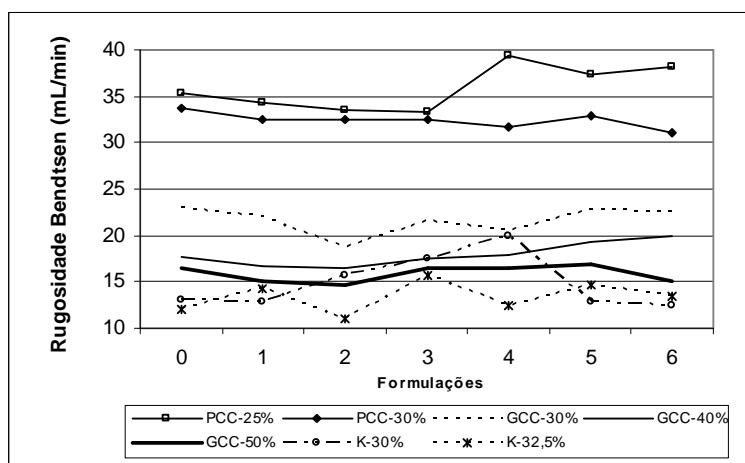


Figura III.2.1.5 – Rugosidade Bendtsen em função das diferentes formulações.

Na figura III.2.1.6, o gráfico mostra, novamente, uma relação entre a rugosidade Bendtsen e várias formulações das caldas de revestimento. Os papéis analisados foram revestidos com caldas contendo dois pigmentos (PCC e caulino), puros e em mistura (PCC/Caulino-80:20), com partículas muito diferentes: PCC (escalenoédrico) e caulino (lamelar). As partículas escalenoédricas apresentam dificuldades ao nível do empacotamento e o papel, por conseguinte, apresenta valores elevados de índice de mão e uma estrutura porosa, aberta e rugosa. O caulino, pelo contrário, é um pigmento com características muito especiais em que as partículas lamelares, como já foi referido, se orientam perfeitamente no plano XY do papel, apresentam um elevado índice de empacotamento, resultando um papel com baixa rugosidade. É visível a influência que o caulino exerce quando se encontra presente na mistura, apenas, com 20% em massa. É interessante verificar que o valor da rugosidade da mistura é fortemente reduzido aproximando-se bastante da rugosidade do papel revestido apenas com caulino não havendo uma clara supremacia de qualquer uma das formulações. Esta análise é igualmente válida para a figura III.2.1.7. A nomenclatura utilizada nas figuras seguintes

apenas difere da que foi utilizada na figura III.2.1.5 porque não apresenta os valores dos papéis revestidos sem modificador reológico.

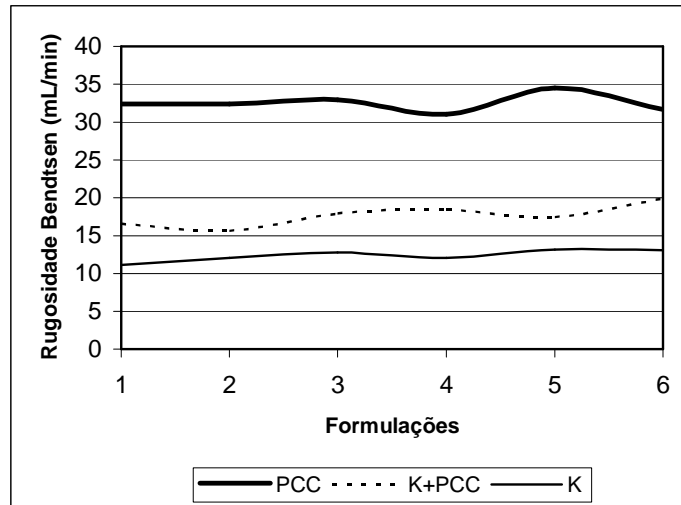


Figura III.2.1.6 – Variação da rugosidade Bendtsen em função das formulações (Velho e Santos, 2005).

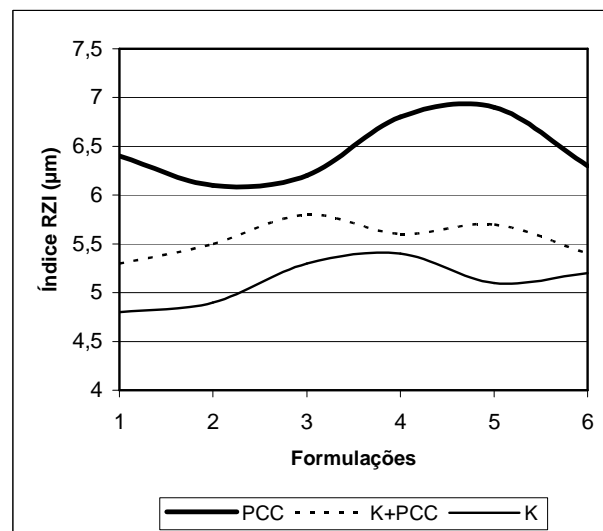


Figura III.2.1.7 – Variação do parâmetro de rugosidade RZI em função das formulações (Velho e Santos, 2005).

Os resultados anteriores, da mistura de pigmentos, mostram que as partículas de caulinite, pelo facto de serem bastante finas e planas conseguem ocupar os espaços deixados vazios pelos agregados do carbonato de cálcio. Ao nível da superfície do

revestimento, as partículas de caulino cobrem, em parte, os agregados superficiais eliminando parcialmente a acção negativa que estes exercem ao nível da lisura.

Na figura III.2.1.8 apresenta-se a relação entre dois tipos de rugosidades, macro e micro. As formulações são as que deram origem aos resultados das figuras III.2.1.6 e III.2.1.7. Os dados mostram que se verifica uma excelente correlação entre os dois tipos de rugosidade (Bendtsen e RZI) o que parece mostrar que, para estes papéis, o padrão micro se desenvolve do mesmo modo que o padrão macro. Os papéis revestidos com a mistura dos dois pigmentos têm resultados mais próximos dos valores obtidos para os papéis revestidos com o caulino puro como já se verificou anteriormente mostrando a grande influência das partículas de caulinite no revestimento mesmo quando estão em pequena quantidade.

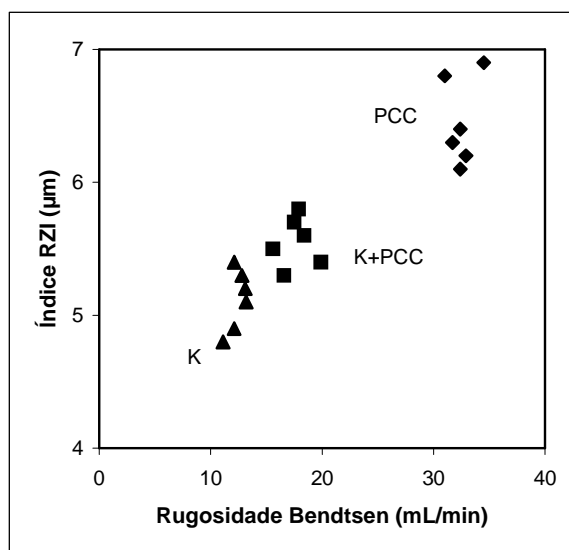


Figura III.2.1.8 – Relação entre a rugosidade Bendtsen e o índice RZI (Velho e Santos, 2005).

Na figura III.2.1.9 visualizam-se nitidamente dois grupos de dados, os papéis revestidos com PCC, por um lado, que constituem o grupo de papéis com maior rugosidade Bendtsen e paralelamente maior volume específico e por outro lado o grupo dos papéis revestidos com GCC mais densos e mais lisos. A justificação para a distribuição dos papéis neste gráfico de correlação está novamente na forma das partículas e na sua maior ou menor facilidade de empacotamento.

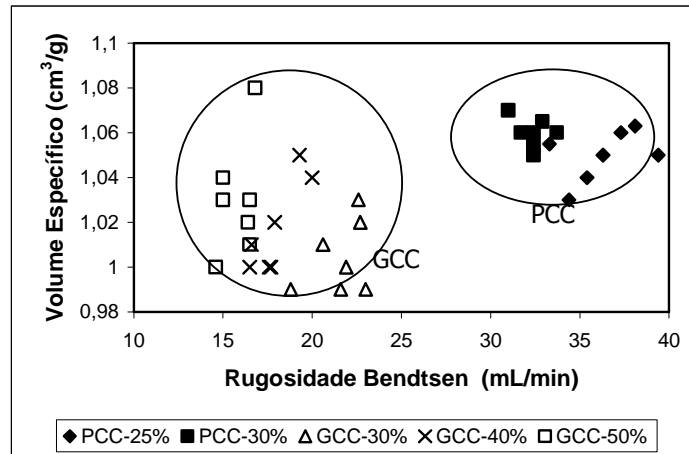


Figura III.2.1.9 – Relação entre o volume específico e a rugosidade Bendtsen.

Na figura III.2.1.10 a correlação representada no gráfico é a mesma que na figura III.2.1.9 mas agora para papéis pré-revestidos com aluminas trihidratadas, em que foi utilizado amido como ligante, com dois teores de sólidos diferentes designados por diluído (d) e tal qual (tq).

Neste gráfico verifica-se que os papéis revestidos com as caldas onde foi utilizado o amido diluído apresentam valores de rugosidade Bendtsen mais elevados, muito provavelmente porque a viscosidade da calda era reduzida e a fina camada de revestimento que se formou sobre o papel não foi suficiente para cobrir todas as irregularidades do papel base. Em relação ao volume específico, este varia entre 1,00 e 1,06 cm³/g para o conjunto dos 12 papéis, sem exibir, mais uma vez, uma tendência ou uma relação.

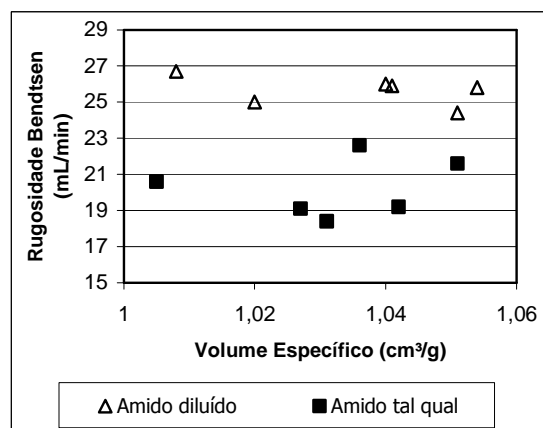


Figura III.2.1.10 – Relação entre a rugosidade Bendtsen e o volume específico.

Os papéis caracterizados nos gráficos das figuras III.2.1.11 a III.2.1.15, tal como os que foram caracterizados para produzir os dados que permitiram construir o gráfico da figura III.2.1.10, são papéis multicamada. A rugosidade como se pode constatar mais uma vez, no gráfico da figura III.2.1.11, depende significativamente da concentração do amido presente na calda de revestimento, as caldas com amido mais concentrado (tq) permitem obter papéis menos rugosos (Rodrigues *et al.*, 2005).

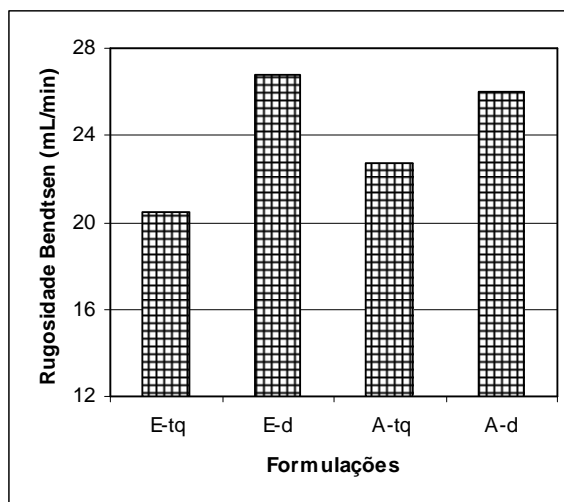


Figura III.2.1.11 – Relação entre a rugosidade Bendtsen e as formulações das caldas de revestimento E – PCC escalenoédrico e A – PCC acicular.

Na figura III.2.1.12 também se verifica uma clara influência da concentração de amido na rugosidade dos papéis revestidos. Com o amido tal qual (tq), os papéis são bastante menos rugosos e a lisura consegue atingir o seu valor máximo para o revestimento superior com PCC escalenoédrico e com a alumina 80. Os resultados parecem indicar que as caldas com o amido diluído (d) têm dificuldade em mascarar as irregularidades do papel base que, por isso, se vão reflectir na superfície do revestimento. É importante que o pré-revestimento possua características que permitam uniformizar, ainda que de uma forma ligeira, a superfície do papel para a tornar mais lisa e mais receptiva ao revestimento final. Nas combinações estudadas verifica-se uma conjugação de efeitos muito positiva entre as partículas escalenoédricas de PCC e as partículas de alumina quando aplicadas juntamente com amido tal qual.

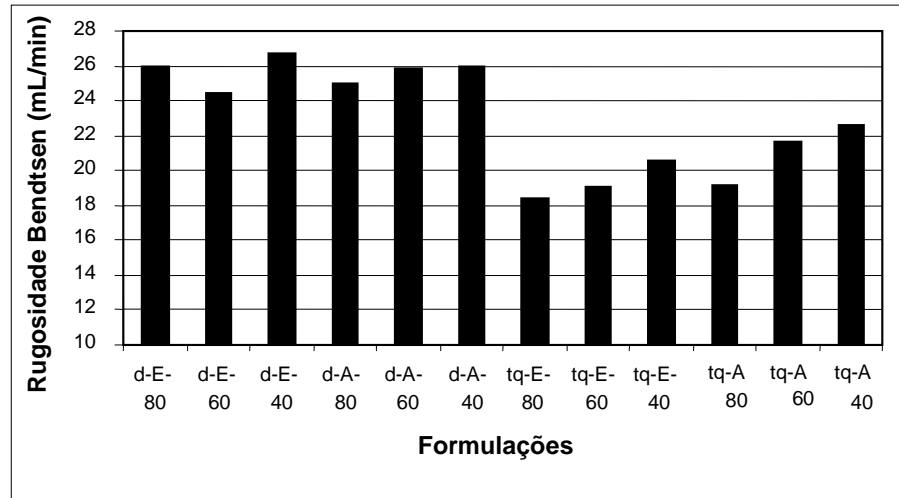


Figura III.2.1.12 – Variação da rugosidade Bendtsen em função das formulações. E – PCC escalenoédrico e A – PCC acicular.

Os papéis analisados e cujos resultados estão apresentados na figura III.2.1.13 foram revestidos com os dois carbonatos de cálcio precipitados: escalenoédrico (E) e acicular (A). Nestes resultados, o método Bendtsen mostra-se sensível evidenciando uma clara distinção entre os papéis produzidos com os dois pigmentos. No entanto, para cada pigmento, não se verificam variações significativas que possam permitir a selecção de uma das caldas de revestimento como a mais interessante. Quanto ao parâmetro de rugosidade RZI, os valores obtidos são reduzidos e bastante semelhantes entre si, não havendo a supremacia de um dos pigmentos.

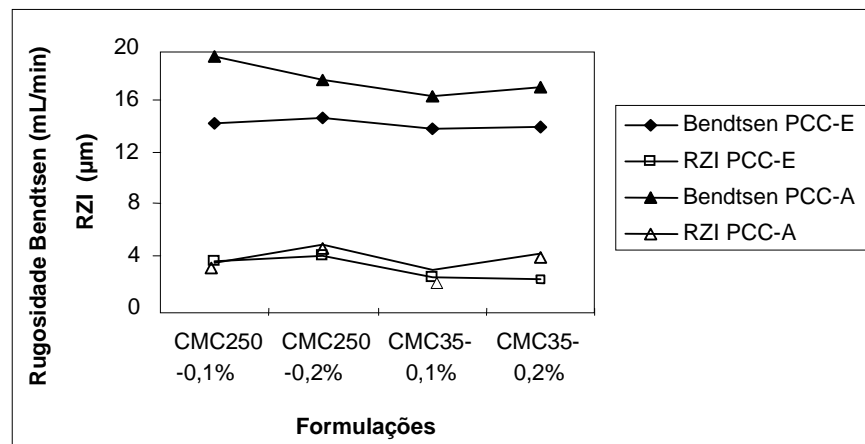


Figura III.2.1.13 – Comportamentos da rugosidade Bendtsen e do índice RZI de diferentes papéis revestidos em função das caldas de revestimento (Santos e Velho, 2005).

Na figura III.2.1.14 encontra-se representada a correlação entre os valores dos índices RZI e SRI para os mesmos papéis, este último índice é proveniente da observação por SEM (sub-capítulo III.2.2). Apesar da dispersão dos pontos verifica-se uma correlação positiva entre estes dois índices. Quando se passa do nível de concentração de CMC de 0,1% para 0,2% (sentido da seta - 0,1% → 0,2%), os papéis mostram um aumento dos valores de RZI e SRI, mas este aumento é sempre mais significativo para o índice RZI. A exceção ocorre para a formulação com CMC35 e para o pigmento PCC-E. O aumento do nível de concentração de CMC35 tem como consequência um papel com menores valores de RZI e de SRI e curiosamente, neste caso, o incremento negativo é maior no caso do índice SRI.

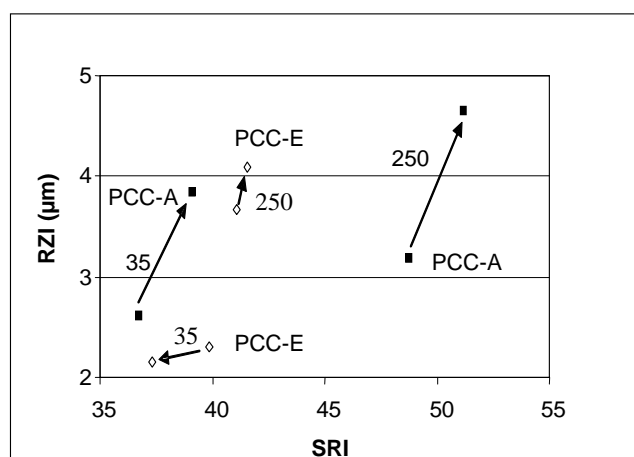


Figura III.2.1.14 – Relação entre as microrugosidades RZI e SRI. (35 – CMC35; 250 – CMC250) (Santos e Velho, 2005).

Para os papéis revestidos com caulino grosseiro (K4) a figura III.2.1.15 mostra a influência dos teores de sólidos das caldas e de carboximetilcelulose - CMC das formulações de revestimento nos resultados da rugosidade Bendtsen.

Os valores obtidos para os papéis revestidos com caldas com os teores de sólidos de 30 % e 40 % são muito semelhantes: variam entre 14 e 18 mL/min o que corresponde a papéis muito lisos. Nos dois casos a rugosidade parece depender de diferentes características da suspensão de revestimento. Na calda com menor teor de sólidos, as partículas podem alinhar-se "livremente" ao longo do plano XY possibilidade que se perde gradualmente com o incremento da fracção de sólidos.

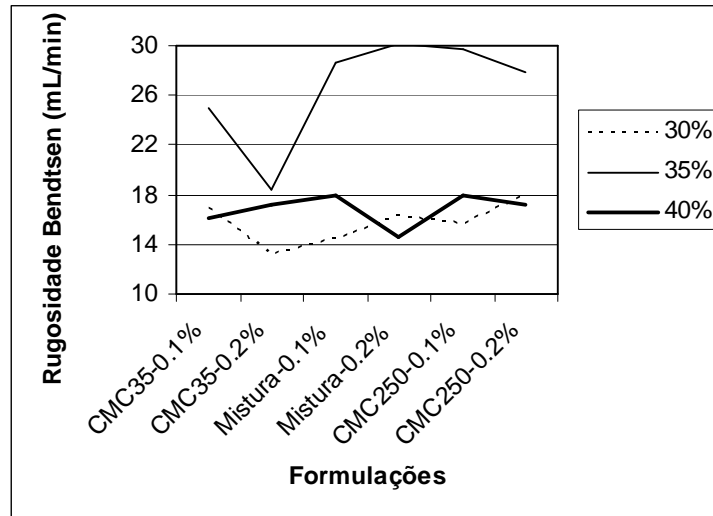


Figura III.2.1.15 – Relação entre a rugosidade Bendtsen e as formulações das caldas.

O que mais se destaca neste gráfico é o facto dos papéis revestidos com a calda que contém um teor de sólidos médio – 35% - apresentarem as superfícies mais rugosas. Apenas o papel revestido com a calda que contém 0,2% de CMC35 apresenta valores de rugosidade próximos das formulações com 30 e 40% de sólidos. Não se consegue observar uma influência evidente, nem da concentração de CMC, nem do tipo de CMC nestes resultados de rugosidade. No caso da CMC35 parece existir uma tendência para um decréscimo de rugosidade quando se aumenta o teor de modificador reológico de 0,1% para 0,2% para as caldas com teores de sólidos de 30% e 35%; o mesmo acontece com a CMC250 mas desta vez para 35% e 40%. No caso dos papéis revestidos com as caldas em que foi utilizada uma mistura dos dois modificadores verifica-se um ligeiro aumento da rugosidade mas apenas para os níveis de concentração 30 e 35%.

Como foi anteriormente referido a porosimetria de intrusão de mercúrio pode ser aplicada na avaliação da rugosidade (microrugosidade) de papéis revestidos. Na figura III.2.1.16 apresentam-se os resultados obtidos na correlação entre o índice de rugosidade RZI e o volume de mercúrio intrudido nos poros superficiais dos papéis revestidos com caulino K2 com dois teores de sólidos diferentes. O volume dos poros superficiais é a diferença entre os volumes de mercúrio intrudidos no papel revestido e no papel base para poros cujo diâmetro se encontra situado entre 7 μm e 15 μm . O papel base apresenta um volume de poros superficiais de 0,0117 mL/g.

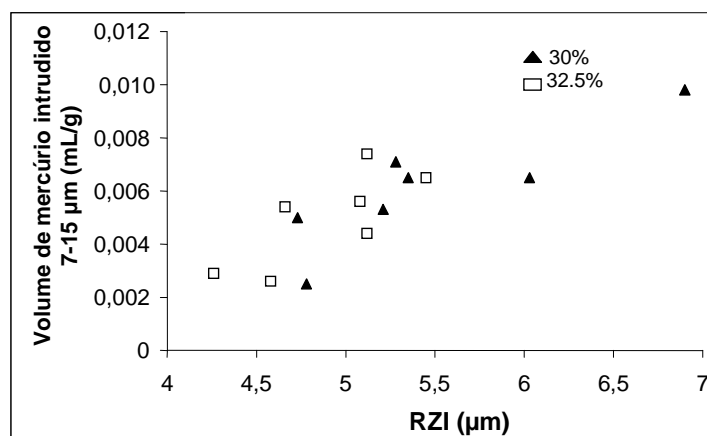


Figura III.2.1.16 – Relação entre RZI e a porosidade superficial medida por porosimetria de intrusão de mercúrio (volume de mercúrio intrudido na gama de poros de 7-15 µm) (Conceição *et al.*, 2004c).

III.2.1.3.2. Perfilometria Óptica

Este método fornece uma vasta informação sobre as características superficiais dos papéis através de parâmetros de diferentes tipos, designados por parâmetros de textura. Estes parâmetros dividem-se em parâmetros de amplitude, parâmetros de área e volume, parâmetros híbridos, parâmetros espaciais e parâmetros funcionais. Os resultados que se apresentam seguidamente foram obtidos no equipamento Altisurf 500 - Altimet. Na tabela III.2.1.3 figuram as siglas e a descrição dos parâmetros analisados.

Tabela III.2.1.3 – Parâmetros de textura da superfície

| Parâmetros | Descrição |
|------------|---|
| | Sa – Rugosidade média (µm) |
| Amplitude | Ssk – <i>Skewness</i> – Simetria da superfície |
| | Sp – Altura máxima dos picos (µm) |
| | Sv – Profundidade máxima dos vales na superfície (µm) |
| Híbridos | Sdr – Percentagem de área adicional relativamente a um plano (%) |
| Espaciais | Sds – Densidade de picos (nº de picos por unidade de área) (pks/mm ²) |

Quando o *skewness* apresenta valores negativos predominam os vales na superfície do papel; no caso dos valores serem positivos, por oposição, predominam os picos.

Este estudo visou avaliar os diferentes papéis quanto aos poros e aos picos presentes na superfície e analisar a influência dos modificadores reológicos presentes nas caldas de revestimento na rugosidade dos papéis. Esta análise foi realizada considerando os valores obtidos para papéis revestidos com caldas que contêm os seguintes modificadores reológicos: CMC35 e CMC250. Os papéis analisados foram produzidos com uma única camada de revestimento com PCC (P), caulino K2 (K) e caulino+PCC (K+P).

III.2.1.3.2.1. Poros e Picos

III.2.1.3.2.1.1. Papéis Revestidos com Carbonato de Cálcio Precipitado, Caulino e Mistura

Ao analisarmos os resultados destes papéis revestidos em termos de poros, verificamos que os papéis revestidos com a mistura dos dois pigmentos apresentam resultados muito interessantes. Como já foi referido anteriormente, estes papéis exibem resultados muito próximos para os dois modificadores reológicos e revelam a importância da adição do caulino ao PCC. A influência da presença do caulino é muito significativa se considerarmos o diâmetro equivalente dos poros da superfície dos papéis. Ao observarmos esta característica deparamo-nos com valores praticamente iguais para os papéis revestidos apenas com caulino e para os papéis revestidos com a mistura de pigmentos. Por sua vez, para os mesmos papéis, o número de poros também evidencia esta importância, pois é notável a semelhança que existe entre os resultados destes dois tipos de papéis. Outra característica que apresenta o mesmo comportamento é a superfície média dos poros. Quanto aos resultados do volume e da altura médios dos poros, verifica-se que estes são muito melhores quando revestimos os papéis com a mistura dos dois pigmentos. Relativamente ao volume médio dos poros, os papéis revestidos apenas com PCC apresentam valores situados entre 1356 e 1441 μm^3 , os papéis revestidos apenas com caulino têm resultados que variam entre 446 e 514 μm^3 enquanto os papéis revestidos com a mistura oferecem uma superfície com poros cujo volume médio é 275 μm^3 . Na tabela III.2.1.4 figuram os resultados relativos aos poros dos papéis revestidos.

Tabela III.2.1.4 – Parâmetros relativos aos poros superficiais (vales) dos papéis revestidos.

| Parâmetros | K | | K+P | | P | |
|---|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | CMC35 | CMC250 | CMC35 | CMC250 | CMC35 | CMC250 |
| Nº Poros | 12969 | 12543 | 12227 | 12299 | 7325 | 7512 |
| Volume médio (μm^3) | 446 | 514 | 275 | 274 | 1356 | 1441 |
| Altura média (μm) | 0,45 | 0,44 | 0,28 | 0,29 | 0,79 | 0,89 |
| Área média (mm^2) | 0,00061 | 0,00063 | 0,00061 | 0,00062 | 0,00102 | 0,00101 |
| Diâmetro equival. (μm) | 13,9 | 14,2 | 14,0 | 14,0 | 18,0 | 17,9 |
| Volume Esp. (mm^3/mm^2) | 0,00036 | 0,00040 | 0,00021 | 0,00021 | 0,00062 | 0,00067 |

Para os resultados em termos de picos podemos tirar conclusões semelhantes, a mistura de pigmentos produz papéis com características muito interessantes. Por exemplo, o número de picos na superfície destes papéis é mais elevado do que para qualquer um dos outros papéis revestidos, mas o volume e a altura médios são consideravelmente inferiores, como podemos observar na tabela III.2.1.5. Estas superfícies apresentam-se portanto mais uniformes.

Tabela III.2.1.5 – Parâmetros relativos aos picos para papéis revestidos.

| Parâmetros | K | | K+P | | P | |
|---|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | CMC35 | CMC250 | CMC35 | CMC250 | CMC35 | CMC250 |
| Nº Picos | 9707 | 9713 | 10464 | 10411 | 3882 | 4051 |
| Volume médio (μm^3) | 597 | 664 | 325 | 324 | 2536 | 2677 |
| Altura média (μm) | 0,218 | 0,235 | 0,154 | 0,156 | 0,340 | 0,337 |
| Área média (mm^2) | 0,00085 | 0,00083 | 0,00082 | 0,00081 | 0,00221 | 0,00209 |
| Diâmetro equival. (μm) | 16,4 | 16,3 | 16,1 | 16,1 | 26,5 | 25,8 |
| Volume Esp. (mm^3/mm^2) | 0,00036 | 0,00040 | 0,00021 | 0,00021 | 0,00061 | 0,00067 |

III.2.1.3.2.1.2. Papéis Revestidos com Carbonatos de Cálcio Precipitados

Em termos de poros superficiais, os papéis revestidos com estes PCCs apresentam resultados muito divergentes entre si como figura na tabela III.2.1.6. Se olharmos para o número de poros verificamos que este revestimento é francamente discrepante e essa diferença reflecte-se naturalmente no volume e na área das depressões. Este tipo de topografia deve-se provavelmente à combinação entre a forma escalenoédrica das

partículas dos pigmentos e as cadeias curtas da carboximetilcelulose. Por outro lado os revestimentos com PCC-E e CMC250 e com PCC-A e CMC35 apresentam semelhanças, excepto na altura e no volume dos poros.

De um modo global, os pigmentos reagem de forma oposta com os modificadores reológicos. Enquanto com o PCC-A os revestimentos com CMC250 apresentam, quase sempre, valores mais elevados, com o PCC-E acontece o contrário. Os valores obtidos para os revestimentos com CMC35 são, com excepção do número de poros, sempre mais baixos devido provavelmente ao tipo de interacção que existe entre as partículas.

Tabela III.2.1.6 – Parâmetros relativos aos poros superficiais (vales) dos papéis revestidos.

| Parâmetros | PCC-E | | PCC-A | |
|---|---------|---------|---------|---------|
| | CMC35 | CMC250 | CMC35 | CMC250 |
| Nº Poros | 3185 | 8559 | 8230 | 7796 |
| Volume médio (μm^3) | 10021 | 397 | 545 | 1415 |
| Altura média (μm) | 1,33 | 0,19 | 0,52 | 0,55 |
| Área média (mm^2) | 0,00243 | 0,00096 | 0,00092 | 0,00105 |
| Diâmetro equivalente (μm) | 27,8 | 17,4 | 17,1 | 18,2 |
| Volume Específico (mm^3/mm^2) | 0,00199 | 0,00021 | 0,00028 | 0,00049 |

Relativamente aos picos, o comportamento dos pigmentos perante os modificadores reológicos é semelhante. Os revestimentos com CMC250, para ambos os pigmentos, apresentam valores mais reduzidos para todas as características excepto para o número de poros, como consta na tabela III.2.1.7. As caldas de revestimentos com CMC35 são menos viscosas e por isso originam papéis com menos picos mas com maiores dimensões.

Tabela III.2.1.7 – Parâmetros relativos aos picos dos papéis revestidos.

| Parâmetros | PCC-E | | PCC-A | |
|---|---------|---------|---------|---------|
| | CMC35 | CMC250 | CMC35 | CMC250 |
| Nº Picos | 2195 | 7879 | 7157 | 7986 |
| Volume médio (μm^3) | 14476 | 419 | 621 | 430 |
| Altura média (μm) | 0,609 | 0,106 | 0,133 | 0,095 |
| Área média (mm^2) | 0,00378 | 0,00102 | 0,00118 | 0,00102 |
| Diâmetro equivalente (μm) | 34,7 | 18,0 | 19,3 | 18,0 |
| Volume Específico (mm^3/mm^2) | 0,00198 | 0,00021 | 0,00028 | 0,00021 |

III.2.1.3.2.2. Modificadores Reológicos

Dos resultados expostos na tabela III.2.1.8 podemos concluir que os papéis revestidos com a calda de carbonato de cálcio precipitado (P) e com a calda de caulino (K) apresentam comportamentos semelhantes excepto no parâmetro Ssk, quando se passa do modificador reológico CMC35 para o modificador CMC250. Em relação à mistura (K+P) esta proporciona papéis diferentes onde a influência do modificador reológico se faz sentir de uma forma menos notória.

As variações que figuram na tabela III.2.1.9 são as que se verificam quando se avalia um papel revestido com uma calda que utiliza CMC35 e posteriormente se avaliam papéis revestidos com caldas contendo CMC250.

Tabela III.2.1.8 – Parâmetros calculados para caracterização dos papéis revestidos.

| Parâmetros | K | | K+P | | P | |
|-------------------------------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|
| | CMC35 | CMC250 | CMC35 | CMC250 | CMC35 | CMC250 |
| Sa (μm) | 0,72 | 0,80 | 0,42 | 0,42 | 1,23 | 1,25 |
| Ssk | -0,21 | -0,12 | -0,66 | -0,55 | -0,37 | -0,40 |
| Sp (μm) | 2,46 | 2,89 | 1,54 | 1,42 | 3,54 | 3,88 |
| Sv (μm) | 2,89 | 3,09 | 2,11 | 1,99 | 4,24 | 5,26 |
| Sdr (%) | 1,30 | 1,60 | 0,70 | 0,70 | 2,60 | 3,10 |
| Sds (pks/mm ²) | 6676 | 6547 | 6600 | 6599 | 4439 | 4319 |

Tabela III.2.1.9 – Variações obtidas nos parâmetros de caracterização (entre CMC35 e CMC250).

| Parâmetros | K | K+P | P |
|------------|---|-----|---|
| Sa | ↑ | ↔ | ↑ |
| Ssk | ↓ | ↓ | ↑ |
| Sp | ↑ | ↓ | ↑ |
| Sv | ↑ | ↓ | ↑ |
| Sdr | ↑ | ↔ | ↑ |
| Sds | ↓ | ↔ | ↓ |

Os resultados que figuram na tabela III.2.1.10 dizem respeito à caracterização superficial dos papéis revestidos com os carbonatos de cálcio precipitados PCC(E) e PCC(A). Observam-se diferenças mais significativas para o pigmento calcítico do que para o aragonítico quando se compara a utilização dos dois modificadores reológicos. Apesar das diferenças serem grandes, os parâmetros de amplitude, espaciais e híbridos variam sempre no mesmo sentido como se verifica na tabela III.2.1.11.

Tabela III.2.1.10 – Parâmetros calculados para papéis revestidos com PCCs.

| Parâmetro | PCC-E | | PCC-A | |
|----------------------------|-------|--------|-------|--------|
| | CMC35 | CMC250 | CMC35 | CMC250 |
| Sa (μm) | 1,51 | 0,41 | 0,56 | 0,43 |
| Ssk | -0,68 | -0,09 | -1,00 | -0,44 |
| Sp (μm) | 4,41 | 1,55 | 2,03 | 1,57 |
| Sv (μm) | 6,86 | 1,65 | 3,75 | 2,21 |
| Sdr (%) | 6,40 | 0,30 | 0,90 | 0,30 |
| Sds (pks/mm ²) | 5148 | 6437 | 6117 | 7178 |

O parâmetro Ssk apresenta valores muito mais reduzidos para os papéis revestidos com as caldas que contêm CMC35, o que significa que as cadeias de CMC250, mais longas, proporcionam estruturas com mais capacidade para formar uma camada de revestimento com tendência para as depressões. Um valor reduzido de Ssk reflecte uma superfície com predominância de vales como se confirma com a observação dos valores de Sv que fornecem informação sobre a profundidade máxima dos vales. Também se verifica, quando analisamos o parâmetro Sds, que os papéis com maiores valores de Ssk apresentam maior Sds, ou seja, um número mais elevado de picos por área. Os resultados de Sdr são concordantes com a rugosidade média (Sa), uma vez que uma superfície mais rugosa, naturalmente, vai proporcionar um aumento na percentagem de área adicional relativamente a uma superfície perfeitamente plana. Para valores de Sa reduzidos - cerca de 0,40 μm - os papéis apresentam um Sdr também reduzido de 0,30%.

A tabela III.2.1.11, tal como a tabela III.2.1.9, apresenta as variações observadas quando se passa de um papel cuja calda contém CMC35 para um papel revestido com uma calda onde se utilizou CMC250.

Tabela III.2.1.11 – Variações obtidas em papéis revestidos com PCCs (entre CMC35 e CMC250).

| Parâmetro | PCC-E | PCC-A |
|-----------|-------|-------|
| Sa | ↓ | ↓ |
| Ssk | ↑ | ↑ |
| Sp | ↓ | ↓ |
| Sv | ↓ | ↓ |
| Sdr | ↓ | ↓ |
| Sds | ↑ | ↑ |

Ao analisarmos os dados de uma forma global verificamos que os modificadores reológicos têm uma influência significativa nas caldas com os PCCs finos proporcionando papéis mais lisos quando se utiliza a CMC250 apesar de apresentarem mais picos. A quantidade de picos não é relevante porque o que altera a lisura não é o número mas antes a profundidade das irregularidades. Nestes casos o parâmetro Ssk diminui ou seja existe um decréscimo do número de vales presentes na superfície dos papéis. Já o PCC mais grosseiro – P (tabelas III.2.1.8 e III.2.1.9) tem um comportamento oposto; o papel revestido com a calda que contém o modificador CMC35 apresenta um Ssk menor, isto é, um menor número de vales. De um modo geral, podemos observar que a diferença de modificador reológico altera muito pouco a superfície dos papéis revestidos com a mistura K + PCC, na proporção (20:80), e que o caulino apesar de estar em pequena quantidade tem uma forte influência nos resultados finais do papel.

III.2.1.4. Conclusões

A análise dos vários papéis mostrou a complexidade do estudo da topografia e das suas interacções. A microrugosidade é de avaliação complicada, sendo útil a utilização de diversos processos para se ter uma visão alargada e apoiada sobre esta temática. A perfilometria é claramente uma boa opção, mas será útil a obtenção do índice RZI para a eliminação do factor direcção de fabrico.

A correlação entre micro e macrorugosidades é bastante delicada e, por vezes, contraditória, o que faz com que as interpretações e cruzamentos de informações sejam, por vezes, difíceis ou mesmo impossíveis. Os resultados mostraram o interesse da aplicação do índice SRI no estudo da microrugosidade; o processo de obtenção deste índice é relativamente simples e rápido e permite estabelecer algumas correlações extremamente interessantes e úteis com outras propriedades, obtidas a partir de técnicas bem diferentes. Este índice estabeleceu excelentes correlações com o índice RZI e com a porosidade superficial obtida a partir da porosimetria de intrusão de mercúrio.

Os dados apresentados também mostraram a influência das propriedades intrínsecas dos pigmentos minerais e dos modificadores reológicos presentes nas caldas de revestimento, ao nível das propriedades topográficas dos papéis revestidos. Os modificadores reológicos adicionados às caldas podem desempenhar papéis completamente diferentes em termos de reologia e *runnability* da calda de revestimento, bem como nas propriedades das camadas de revestimento, dependendo da interacção entre o comprimento da cadeia polimérica (massa molecular), da quantidade aplicada e da concentração de sólidos da calda. As cadeias poliméricas curtas de CMC35 “actuaem” de forma mais rápida proporcionando configurações mais abertas, permitindo que as partículas aumentem o seu tamanho aparente, exercendo assim um efeito espessante, mais pronunciado nas caldas com menores concentrações de pigmento. O grau de ligação promovido pelas cadeias longas de CMC250 é insuficiente para conferir as propriedades adequadas ao papel. Nestas condições, as partículas não podem fluir ou empacotar individualmente e, ao mesmo tempo, não são suficientemente fortes para resistir. Por isso, nem a *runnability*, nem as propriedades do revestimento atingem os níveis desejados. Como consequência, estas camadas de revestimento são volumosas e rugosas. As formulações que, em geral, apresentaram menor desempenho são aquelas que contêm a mistura de CMCs porque, para uma adição de 0,1% CMC, nem o efeito da rápida adsorção é suficiente para dispersar adequadamente o sistema e melhorar as características de *runnability*, nem o grau de ligação promovido pelas cadeias longas das moléculas de CMC250 é suficiente para conferir as propriedades adequadas ao papel.

III.2.1.5. Referências Bibliográficas

Béland, M-C., Lindberg, S. e Johansson, P-Å., (2000), Optical Measurement and Perception of Gloss Quality of Printed Matte-coated Paper, *Journal Pulp Paper Science*, 26(3): 120-123.

Béland, M-C. e Mangin, P.J., (1995), Three-dimensional Evaluation of Paper Surface Using Confocal Microscopy em *Surface Analysis of Paper*, CRC Press, pp 1-40.

Chinga, G., Helle, T. e Forseth, T., (2002), Quantification of Structure Details of LWC Paper Coating Layers, *Nordic Pulp Paper Research Journal*, 17(3): 313-318.

Conceição, S., Santos, N.F. e Velho, J., (2004a), Análise de Superfície de Papéis Revestidos Através da Microscopia Electrónica de Varrimento, *Proc. Congreso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel CIADICYP2004*, Córdoba - Espanha, pp 331-334.

Conceição, S., Santos, N.F., Ferreira, J.M.F. e Velho, J., (2004b), A Contribution to Understand the Relationship between Coating Color Rheology and Paper Properties, *Proc. International Conference Pulpaper'2004*, Helsínquia - Finlândia.

Conceição, S., Santos, N.F., Velho, J. e Ferreira, J.M.F., (2002), The Influence of Pigment Particle Properties on Coating Structure and Surface Characteristics, *Proc. CD Congreso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel CIADICYP2002*, Campinas - Brasil, 12 p.

Conceição, S., Santos, N.F., Velho, J., Kholkin, A. e Ferreira, J.M.F., (2003a), Relationship Between Coating Characteristics (Structure and Surface) and Printability, *Chemical Technology of Wood, Pulp and Paper*, Bratislava - Eslováquia, pp 161-166.

Conceição, S., Velho, J., Kholkin, A., Santos, N.F. e Ferreira, J.M.F., (2003b), The Influence of Kaolinite Particle Orientation on Coating Topography and Structure, *Proc. 28th Eucepa Conference*, Lisboa - Portugal, pp 358-359.

Jarvinen, H., Juvonen, K. e Suontausta, O., (1999), Characterization of Surface Topography of Coated Paper by Laser Profilometer, *Proc. Advanced Coating Fundamentals Symposium*, Toronto - Canadá, pp 165-167.

Kuparinen, T., (2005), Paper Surface Roughness Measurement Using Machine Vision, Lappeenranta - Finlândia, Tese de Mestrado.

Moreau-Tabiche, S., (2000), Surface Profile: Comparison between Various Measurement Methods, COST Action E11: Characterisation Methods for Fibres and Paper, Grenoble - França, 9 p.

Moreau-Tabiche, S., Bégin, L., Engström, G. e l'Anson, S., (1997), Surface Profile: Comparison between Various Measurement Methods, CTP Internal Report CR nº 3712, Grenoble - França.

Niskanen, K., (1998), Paper Physics, Papermaking Science and Technology, vol. 16, Fapet Oy, Helsínquia - Finlândia.

Rodrigues, S.P., Santos, N.F. e Velho, J., (2005), Production de Papiers Mats avec Alumine en Deux Couches, La Papeterie, 271: 109-115.

Santos, N.F. e Velho, J., (2005), Qualidade vs. Reologia de Papéis Revestidos: Aspectos Tecnológicos Relevantes, O Papel, Abril 2005, pp 35-47.

Soysouvanh, D., Eymin-Petot-Tourtollet, G. e Sabater, J., (2000), Optical Methods to measure Surface Topography of Papers, COST Action E11: Characterisation Methods for Fibres and Paper, Grenoble - França, 11 p.

Thompson, B., (2004), Printing Materials: Science and Technology, 2ª Ed., Pira International, Surrey - Reino Unido.

Varnell, D.F., (1998), Paper Properties that Influence Ink-jet Printing, *Pulp & Paper Canada*, 99(4): 37-42.

Velho, J. e Santos, N.F., (2005), Methods for the Analysis of Surface Topography at Different Scales: The Case of Coated Papers, *Proc. III International Materials Symposium Materiais'2005*, Aveiro - Portugal, 5 p.

Velho, J. e Santos, N.F., (2009), Surface Topography of Coated Papers: From the Evaluation Process to the Quality Improvement, *Proc. V International Materials Symposium Materiais'2009*, Lisboa - Portugal, 6 p.

Velho, J., Santos, N.F., Conceição, S., Ferreira, P.J., Carvalho, M.G. e Ferreira, J.M., (2004), Technical Aspects Relatively to Surface, Structure and Print Characterization of Coated Papers, *Proc. International Conference PulPaper 2004*, Helsínquia - Finlândia, 8 p.

Velho, J. e Santos, N.F., (2007), Avaliação da Topografia de Papéis Revestidos Através da Microscopia Electrónica de Varrimento, *Pasta e Papel*, 46: 30-35.

Wagberg P. e Johansson, P-Å., (1993), Surface Profilometry - A Comparison between Optical and Mechanical Sensing on Printing Papers, *Tappi Journal*, 76(12): 115–121.

Yamauchi, T. e Kishimoto, S., (1996), Application of Vertical Scanning Interferometric Profiler to Paper Surface, *Paperi Ja Puu*, 78(1-2): 29-31.

III.2.2. Microscopia Electrónica de Varrimento

III.2.2.1. Introdução

A microscopia electrónica de varrimento foi desenvolvida no início dos anos 50 do século passado, em Inglaterra, na Universidade de Cambridge por um grupo de estudantes (Connors *et al.*, 1995). Os microscópios electrónicos de varrimento (SEM – *Scanning Electron Microscope*) começaram então a ser comercializados e rapidamente se converteram numa poderosa ferramenta para uma grande variedade de aplicações científicas e de engenharia. Vários autores tais como Watt em 1985 e Goldstein e colaboradores, em 1992, descreveram os diferentes componentes, as funções e as capacidades deste tipo de microscópios. Contudo, aprofundaram mais as aplicações em materiais metálicos – condutores eléctricos - porque as substâncias não condutoras, tais como os papéis, são mais susceptíveis de danificar os feixes de electrões do que os materiais condutores.

Os microscópios pertencem a uma de duas categorias, dependendo do princípio em que se baseia a ampliação. Podem ser ópticos ou luminosos, utilizando radiação constituída por fotões, ou electrónicos e, neste caso utilizam um feixe de electrões para “varrer” o objecto a observar. Outra diferença entre eles prende-se com as unidades de medida que utilizam. No caso da microscopia óptica, a unidade utilizada pode ser da ordem do

micrometro (μm) enquanto na microscopia electrónica a unidade é o nanometro (nm) ou o angstrom (\AA) (figura III.2.2.1).

Em meados da década de 80, desenvolveu-se o microscópio electrónico de varrimento ambiental, designado por ESEM, que talvez se devesse chamar de ambiente variável, uma vez que permite ao utilizador variar o ambiente da amostra dentro de uma determinada gama de pressões, temperaturas e composição de gases. Este equipamento apresenta todas as vantagens do SEM convencional eliminando a exigência de elevado vácuo no ambiente da amostra permitindo examinar amostras húmidas, oleosas e não condutoras sem preparação prévia, isto é, sem as tornar condutoras. O ESEM oferece imagens de elevada resolução obtidas a partir do sinal eléctrico dos electrões secundários, tal como no SEM, mas desta vez amplificado num meio gasoso que pode ser vapor de água. O sinal é colectado por um detector e a sua intensidade é convertida numa zona mais clara ou mais escura, constituindo assim a imagem final. Este método de avaliação da superfície do papel origina imagens que permitem uma fácil visualização das diferenças que existem entre vários papéis (Moreau-Tabiche, 2000).

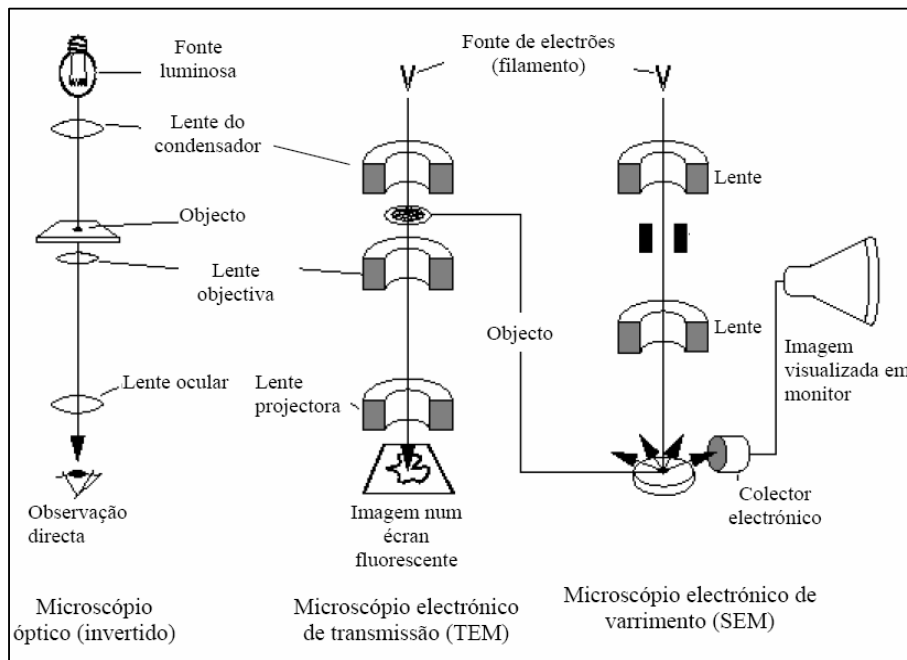


Figura III.2.2.1 – Esquema de diferentes tipos de microscópios (Alberts *et al.*, 1989).

O primeiro microscópio electrónico de varrimento dedicado ao estudo da pasta e do papel foi instalado no Pulp and Paper Research Institute of Canada em 1958 e desde então tem sido frequentemente utilizado na caracterização topográfica de diferentes papéis. Vários

trabalhos têm sido publicados explorando as potencialidades do SEM (Velho e Santos, 2009; Resch, 2008; Velho e Santos, 2007; Pöhler *et al.*, 2006; Velho e Santos, 2005; Velho e Santos, 2004; Chinga e Helle, 2003; Santos *et al.*, 2002; Santos e Velho, 2002; Dickson, 2000; Chinga *et al.*, 2000; Ozald e Kimura, 2000; Williams e Drummond, 1994; Peterson e Williams, 1992). É possível analisar, em papéis revestidos, a espessura, a rugosidade e a porosidade do papel base utilizando diferentes técnicas baseadas na SEM (Chinga e Helle, 2002; Rissa *et al.*, 1999; Allem, 1998; Gane *et al.*, 1995). Também é possível realizar a caracterização da estrutura do revestimento, conseguindo-se por exemplo, avaliar a composição das diferentes camadas num revestimento multi-camada (Wakai *et al.*, 2001). Este método também permite, como se pode verificar nas micrografias das figuras III.2.2.2 e III.2.2.3, identificar a forma das partículas dos pigmentos utilizados na produção dos papéis.

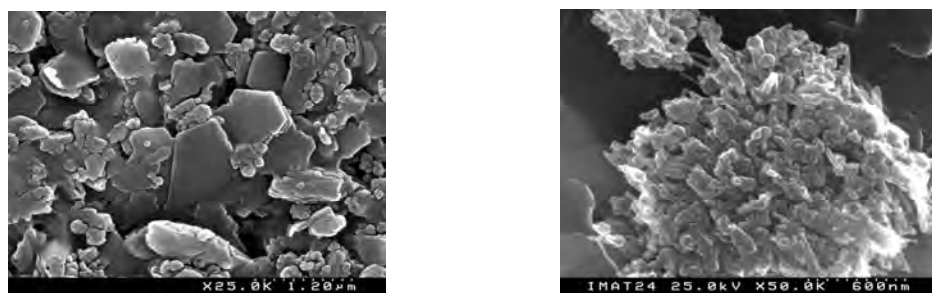


Figura III.2.2.2 – Imagens obtidas por microscopia electrónica de varrimento (SEM) de partículas de uma mistura de carbonato de cálcio precipitado de hábito escalenoédrico com caulino (à esquerda) e de um *cluster* de carbonato de cálcio precipitado de hábito escalenoédrico (à direita).



Figura III.2.2.3 – Imagens obtidas por microscopia electrónica de varrimento (SEM) de partículas de carbonatos de cálcio precipitado de hábito escalenoédrico (PCC-E) (à esquerda) e acicular (PCC-A) (à direita).

III.2.2.2. Índice de Rugosidade SRI (*Scanning Roughness Index*)

O estudo da superfície de papéis revestidos constitui uma matéria de elevado interesse uma vez que a qualidade da superfície influencia decisivamente a qualidade de impressão. Os resultados aqui apresentados referem-se à aplicação da microscopia electrónica de varrimento (SEM) na tentativa de quantificar a rugosidade de papéis revestidos com caulino, com carbonatos de cálcio natural e precipitado e com a mistura destes dois pigmentos. Nas figuras III.2.2.4 e III.2.2.5, podemos observar superfícies de papéis revestidos onde se distinguem perfeitamente as partículas de carbonato de cálcio com duas formas diferentes e de as de caulino hexagonais e lamelares.

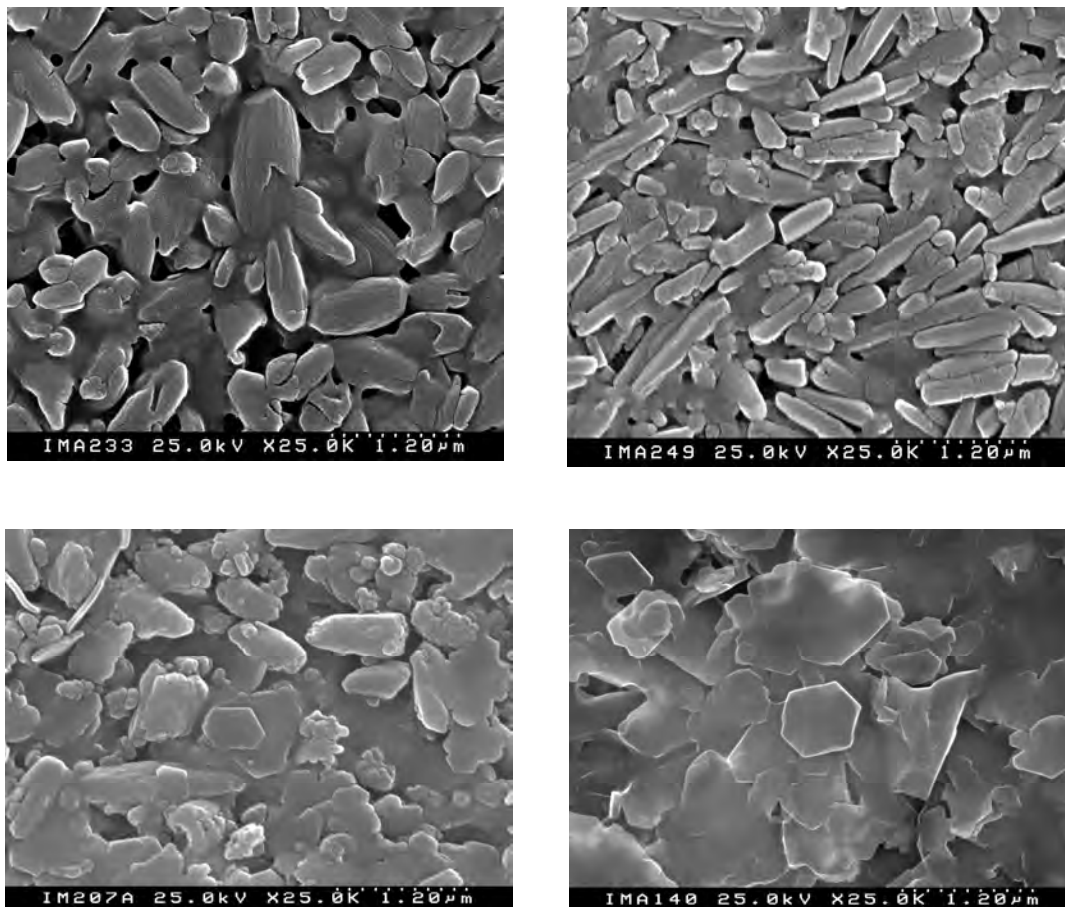


Figura III.2.2.4 – Imagens obtidas por microscopia electrónica de varrimento (SEM) da superfície de papéis revestidos com carbonatos de cálcio precipitado de hábito escalenoédrico (PCC-E) (à esquerda) e de hábito acicular (PCC-A) (à direita) em cima e com uma mistura de PCC com caulino (à esquerda) e apenas com caulino grosseiro (à direita) em baixo.

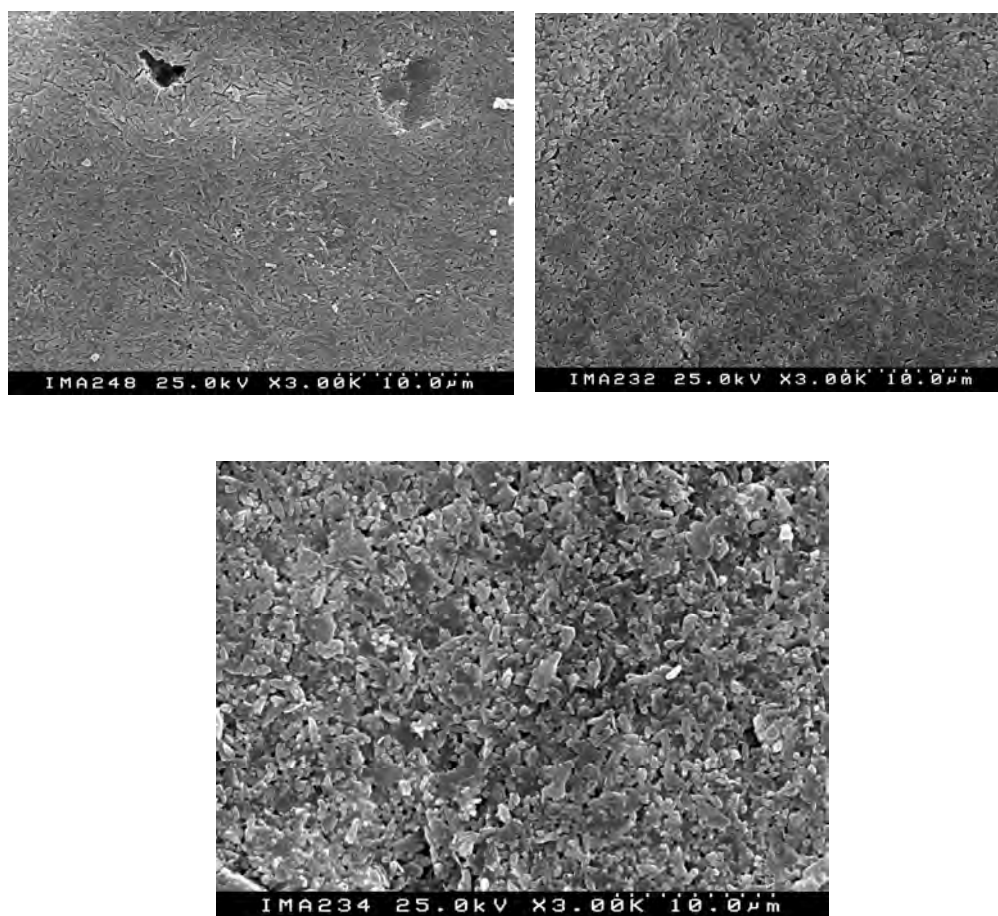


Figura III.2.2.5 – Imagens obtidas por microscopia electrónica de varrimento (SEM) da superfície dos papéis revestidos com PCC escalenoédrico (esquerda), PCC acicular (direita) em cima e com a mistura caulino + PCC em baixo.

Nas micrografias é possível perceber que existem diferenças ao nível da rugosidade e da porosidade superficial. A quantificação da rugosidade pode fazer-se através da determinação do índice de rugosidade – SRI - que pode ser usado para estabelecer correlações com outras propriedades relacionadas com as propriedades de superfície dos diferentes papéis.

A metodologia utilizada para determinar este índice consistiu no seguinte:

- 1 - num porta-amostra colocaram-se pequenas tiras do papel a analisar;
- 2 - a ampliação seleccionada das imagens foi de 1000x e de cada amostra obtiveram-se três imagens. As observações devem ser feitas em condições operativas uniformes; a ampliação a usar pode ser superior em casos especiais, por exemplo, quando as partículas são demasiado finas pode ser necessário aumentar a ampliação, para 3000x (figura III.2.2.5).

3 - o tratamento das imagens foi a fase seguinte, sendo esta a mais delicada. Na obtenção das imagens, procurou-se tirar fotografias em zonas não perturbadas e que fossem representativas da superfície. No tratamento da imagem foi utilizado um programa adequado onde o contraste é uma variável crítica, uma vez que o índice a obter depende deste parâmetro. As imagens foram todas sujeitas a uma correcção ao nível do contraste, através da selecção de um determinado nível, igual para todas;

4 - avaliou-se o desvio padrão do histograma de tons entre o branco e o preto, isto é, a variação na gama dos cinzentos, uma vez que as imagens são a preto e branco. O desvio padrão médio quer das imagens obtidas quer dos diferentes campos de observação consiste no índice designado por SRI. O que se deduz, numa primeira observação, é que uma superfície que possua um brilho de papel de 100% terá um valor de SRI igual a zero e será uma superfície "perfeita", com uma rugosidade que podemos considerar nula (Conceição *et al.*, 2004).

O papel sendo um material higroscópico, sensível à radiação, de fácil decomposição a baixa temperatura, apresenta uma reduzida emissividade. O facto de ser um fraco condutor, obriga a que as suas amostras, para observação no SEM, tenham de ser revestidas com um filme condutor. Por outro lado, o fraco teor de humidade que as folhas apresentam (5 a 8%) permite que estas sejam observadas sem secagem prévia.

Os provetes são cortados com uma lâmina tendo o cuidado de não tocar o papel com os dedos, de modo a evitar contaminações e de não o comprimir com qualquer instrumento ou permitir a distorção da sua estrutura. Em seguida são fixados no porta-amostras e revestidos com um filme de carbono, com uma espessura de cerca de 10 nm.

A microscopia electrónica de varrimento pode ser uma boa ferramenta de análise uma vez que permite obter dados ao nível da superfície, não sendo assim necessária a correcção nas direcções MD e CD.

Também é possível observar neste tipo de microscopia cortes transversais dos papéis, como se pode observar nas figuras III.2.2.6 e III.2.2.7 onde figuram cortes de papéis revestidos com carbonato de cálcio natural e carbonato de cálcio precipitado (Santos e Velho, 2002). Nestas imagens, é notória a diferença entre os dois revestimentos. Enquanto o GCC produz uma *couche* compacta, o PCC gera um revestimento mais poroso, devendo-se este facto à forma das partículas dos pigmentos e ao modo como empacotam. Para este tipo de observações existem dois métodos de trabalho. Num deles impregna-se o papel com um polímero efectuando-se seguidamente o corte; o outro

método recorre à congelação do provete em azoto líquido antes do corte. O método mais usado e com melhores resultados é o método da polimerização, apesar das observações serem frequentemente pobres no que diz respeito ao contraste.

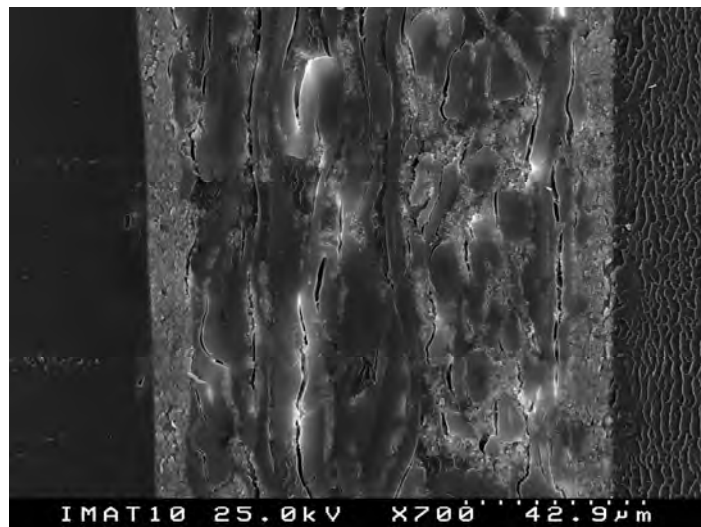


Figura III.2.2.6 – Micrografia SEM de um corte transversal de um papel revestido com uma calda de GCC.

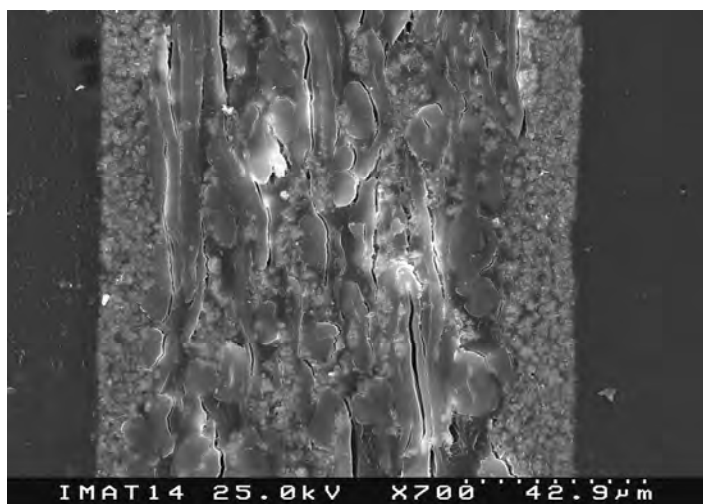


Figura III.2.2.7 – Micrografia SEM de um corte transversal de um papel revestido com uma calda de PCC.

III.2.2.3. Resultados

Os resultados que seguidamente se apresentam foram obtidos em papéis revestidos com diferentes pigmentos, teores de sólidos variáveis, vários modificadores reológicos e

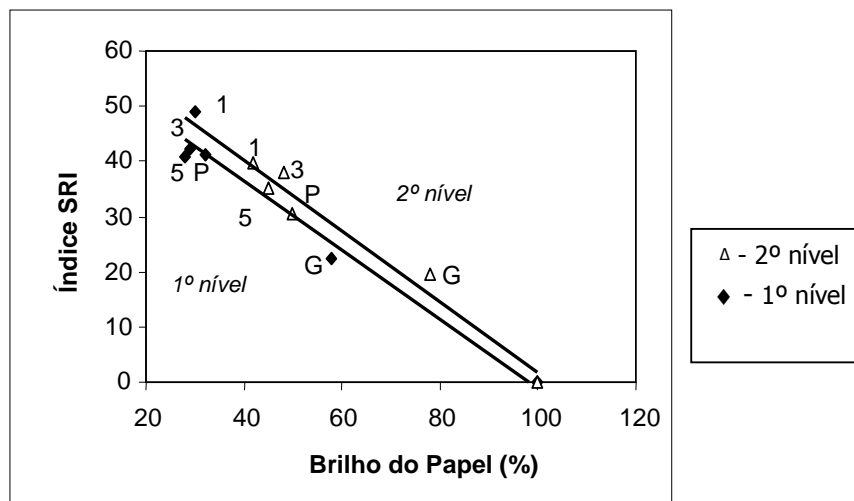
diferentes gramagens de revestimento e pretendem cobrir um grande leque de situações. As correlações que se estabelecem tentam demonstrar o interesse da aplicação do SEM na caracterização de papéis revestidos.

III.2.2.3.1. Papéis Revestidos com Carbonatos de Cálcio Natural, Precipitado e Misturas

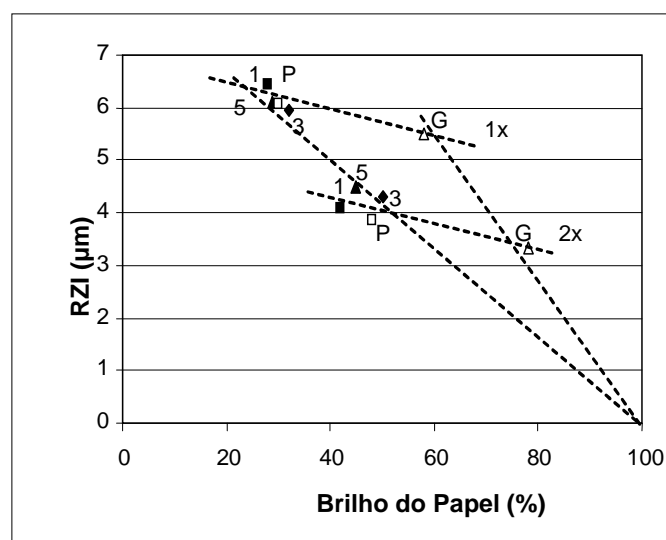
Na figura III.2.2.8, o gráfico mostra a relação que existe entre o índice SRI e o brilho de papéis revestidos com dois carbonatos de cálcio, um natural – GCC - de forma romboédrica e outro precipitado – PCC - de forma escalenoédrica e três formulações intermédias: 1-75%GCC:25%PCC, 3-50%GCC:50%PCC e 5-25%GCC:75%PCC. Os papéis revestidos foram posteriormente calandrados com dois níveis de calandragem diferentes (1 *nip* e 2 *nips*). Os papéis revestidos com GCC têm um valor de desvio padrão (índice SRI) muito reduzido, o que significa que a superfície dos papéis apresenta menos irregularidades e é mais brilhante. É possível identificar duas rectas de tendência paralelas entre si. A correlação entre as duas propriedades é negativa apresentando valores de coeficiente de correlação elevados.

Entre os níveis de calandragem 1 e 2, é possível a definição de duas tendências individualizadas. Os papéis correspondentes ao segundo nível de calandragem mostram brilhos de impressão superiores e menores valores do índice SRI. Se colocarmos no gráfico o ponto ideal (100% brilho de papel e 0 de SRI), verifica-se que as duas rectas se adequam muito bem com esse ponto (Velho e Santos, 2005).

Na figura III.2.2.9, onde se observa a relação entre o parâmetro de rugosidade RZI e o brilho do papel, podemos destacar a grande influência que o PCC tem nas misturas, até na mistura 1 onde a sua concentração é de apenas 25%. As partículas escalenoédricas proporcionam superfícies mais irregulares e por isso com menor brilho. As irregularidades da superfície devem-se ao facto das partículas com hábito escalenoédrico apresentarem alguma dificuldade no empacotamento durante o revestimento formando *clusters*. Pelo contrário, as partículas romboédricas de GCC têm uma elevada aptidão para encaixarem umas nas outras e produzem uma estrutura mais compacta e, conseqüentemente, uma superfície mais lisa.



100GCC – G; 75GCC:25PCC – 1; 50GCC:50PCC – 3; 25GCC:75PCC -5; 100PCC - P
Figura III.2.2.8 – Relação entre o índice de rugosidade SRI e o brilho do papel.



100GCC – G; 75GCC:25PCC – 1; 50GCC:50PCC – 3; 25GCC:75PCC -5; 100PCC - P
Figura III.2.2.9 – Relação entre o índice de rugosidade RZI e o brilho do papel (Santos *et al.*, 2002).

O índice SRI é, de facto, um índice relativo à microrugosidade e, por isso, já foi abordado no ponto III.2.1. Perfilometria. É interessante verificar se existe alguma relação com outro índice de rugosidade RZI e os dados apresentados na figura III.2.2.10 mostram que existe uma correlação positiva entre eles. O índice RZI mostra ser bastante sensível à calandragem uma vez que é facilmente identificável a qualidade da superfície dos papéis revestidos correspondentes aos dois níveis. O índice SRI é sobretudo sensível na diferenciação, para cada nível de calandragem, dos vários papéis. O índice SRI salienta

mais as diferenças em termos de topografia, enquanto o índice RZI mostra basicamente a influência da calandragem na topografia (Conceição *et al.*, 2004).

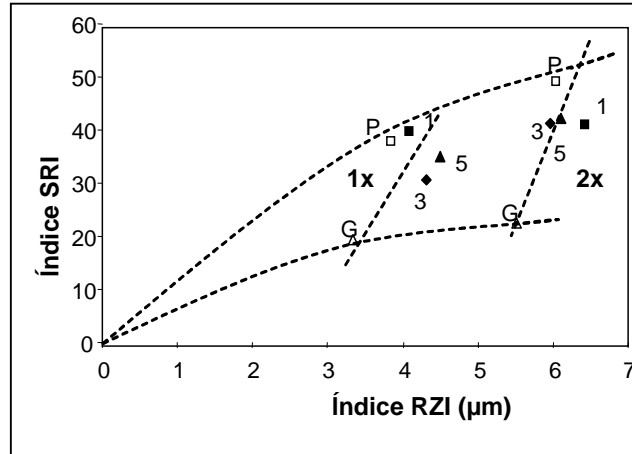


Figura III.2.2.10 – Relação entre os índices de rugosidade SRI e RZI em papéis revestidos com carbonatos de cálcio.

III.2.2.3.2. Papéis Revestidos com Caulino

A figura III.2.2.11 apresenta uma outra relação entre os índices RZI e SRI mas desta vez para papéis revestidos com caulino fino (K2) com dois teores de sólidos diferentes 30 e 32,5%. Observa-se que a calda com o teor de sólidos mais elevado é a que produz papéis com rugosidade a variar numa gama mais alargada. Esta diferença deve-se provavelmente, mais uma vez, à dificuldade que as partículas têm para empacotar, apesar da sua forma lamelar, quando a concentração de sólidos aumenta. No entanto, verifica-se que existe uma tendência positiva para ambos os teores de sólidos.

Na figura III.2.2.12 apresentam-se os resultados da relação existente entre o índice SRI e a porosidade superficial, dos mesmos papéis, determinada por porosimetria de intrusão de mercúrio. Estes resultados revelam uma correlação positiva entre as duas propriedades o que confirma, novamente, que o índice SRI representa, de uma forma fiável, a rugosidade. Os papéis obtidos a partir da calda com menor teor de sólidos parecem menos sensíveis ao efeito dos diferentes modificadores reológicos presentes na sua composição apresentando valores de porosidade superficial mais semelhantes entre eles. Dos sete papéis analisados cinco têm valores de porosidade superficial situados no intervalo 0,016 – 0,018 mL/g.

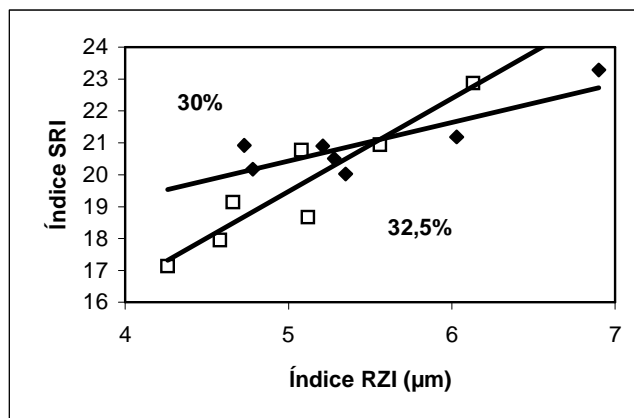


Figura III.2.2.11 – Relação entre os índices de rugosidade SRI e RZI em papéis revestidos com caulino. □ - 32,5% ♦ - 30%

Na figura III.2.2.12 apresentam-se os resultados da relação existente entre o índice SRI e a porosidade superficial, dos mesmos papéis, determinada por porosimetria de intrusão de mercúrio. Estes resultados revelam uma correlação positiva entre as duas propriedades o que confirma, novamente, que o índice SRI representa, de uma forma fiável, a rugosidade. Os papéis obtidos a partir da calda com menor teor de sólidos parecem menos sensíveis ao efeito dos diferentes modificadores reológicos presentes na sua composição apresentando valores de porosidade superficial mais semelhantes entre eles. Dos sete papéis analisados cinco têm valores de porosidade superficial situados no intervalo 0,016 – 0,018 mL/g.

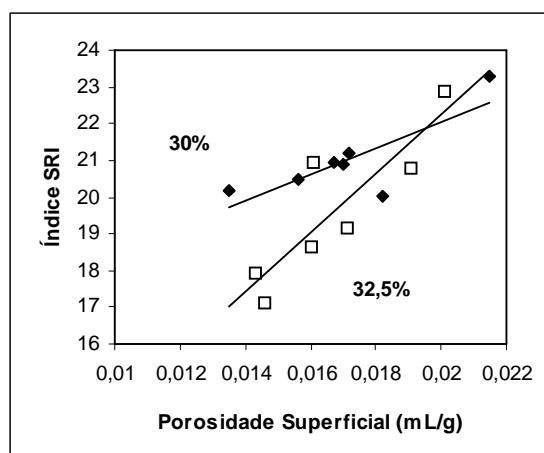


Figura III.2.2.12 – Índice de rugosidade SRI vs. porosidade superficial. □ - 32,5%; ♦ - 30% (adapt. Conceição *et al.*, 2004).

Os resultados observados à escala macroscópica, como se pode verificar, nas figuras III.2.2.13 e III.2.2.14, nem sempre apresentam tendências semelhantes às que se destacam à escala microscópica. A figura III.2.2.13 evidencia os resultados obtidos para papéis revestidos com uma calda de caulino com um teor de sólidos de 30% enquanto a figura III.2.2.14 se refere a um teor de sólidos de 32,5%.

Os papéis avaliados evidenciam valores semelhantes em termos de microrugosidade (SRI); no entanto, os valores de rugosidade Bendtsen e do índice RZI mostram diferenças significativas entre algumas formulações. Esta informação é importante porque nos permite concluir que papéis com macrorugosidades semelhantes podem apresentar microrugosidades diferentes o que irá dar origem, por exemplo, a desempenhos claramente diferentes nos processos de impressão. Esta análise também nos indica que os modificadores reológicos são intervenientes com especial relevância nestas características superficiais.

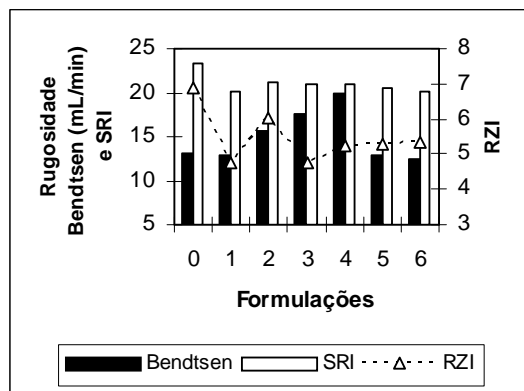


Figura III.2.2.13 – Rugosidade Bendtsen vs. índices de rugosidade SRI e RZI.

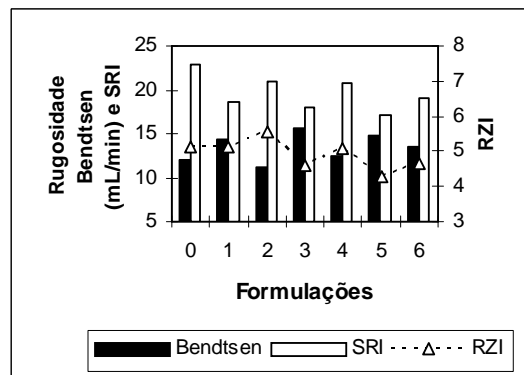


Figura III.2.2.14 – Rugosidade Bendtsen vs. índices de rugosidade SRI e RZI (Conceição *et al.*, 2004).

Destes dois gráficos conclui-se que uma calda com maior teor de sólidos originou papéis com valores de macrorugosidade inferiores e que essa diferença de rugosidade é mais evidente do que ao nível da microrugosidade.

Os dados do gráfico da figura III.2.2.15 referem-se a 18 papéis revestidos com caldas de caulino grosseiro (K4), com teores de sólidos de 30, 35 e 40%. Verifica-se uma boa correlação entre o brilho e o índice SRI, todavia surpreendente, pois à medida que aumenta a rugosidade, aumenta o brilho. O brilho, uma propriedade complexa, é uma combinação dos efeitos da microrugosidade e da rugosidade óptica da superfície dos papéis revestidos. Enquanto as irregularidades aleatórias reflectem a luz em diferentes direcções e reduzem o brilho, a rugosidade óptica causa a difracção da luz. Os papéis revestidos com as caldas de concentração 30 e 40% são lisos mas as partículas de revestimento proporcionam uma elevada rugosidade óptica e uma reflectância difusa. Os papéis obtidos a partir das caldas com o teor de sólidos intermédio (35%) apresentam uma macro e microrugosidade mais elevadas e também um brilho mais elevado. Provavelmente, a superfície destes papéis têm muitas irregularidades, embora pouco acentuadas, favorecendo o brilho. A relação de dependência que existe entre o brilho e a rugosidade é por vezes estranha e tem sido objecto de vários estudos. Por exemplo, Lipshitz *et al.* (1990) afirmam que superfícies com muitas irregularidades mas situadas numa gama estreita de altura e com reduzidos desvios-padrão em todas as escalas, podem apresentar baixo nível de brilho, o que aparentemente é contraditório. Alguns autores concluíram que o parâmetro topográfico fundamental para estabelecer uma relação com o brilho, é aquele que avalia a inclinação média dos poros da superfície, relativamente a um plano médio de referência, e a sua distribuição dimensional (Lipshitz *et al.*, 1990). Outro factor importante para o brilho do papel é a geometria dos poros. Um papel com poros superficiais de diâmetro 0,17 μm apresenta um brilho mais elevado do que papéis em que os poros de superfície têm um diâmetro médio de 0,14 μm ou 0,15 μm (Chinga *et al.*, 2002; Arai e Njima, 1998; Donigian *et al.*, 1997).

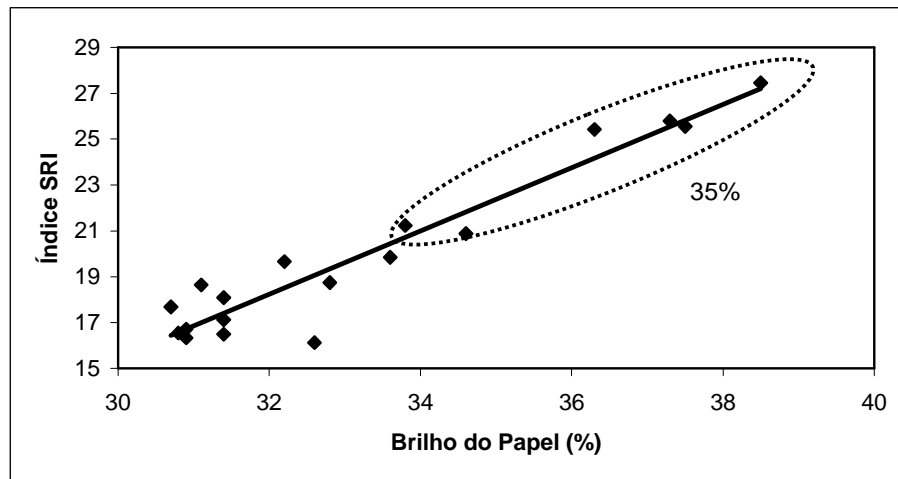


Figura III.2.2.15 – Relação entre o índice SRI e brilho do papel.

A figura III.2.2.16 ilustra a relação existente entre o índice SRI e o brilho de impressão para os papéis revestidos com as caldas de concentração de sólidos intermédia (35%), que está de acordo com o rácio da área dos poros superficiais proposto por Arai e Nojima (1998). Da observação deste gráfico podemos concluir que quanto menor a microrugosidade maior será o brilho de impressão, sugerindo que este é mais afectado pela estrutura dos poros superficiais do revestimento do que pelos poros internos como foi referido por Santos e Velho (2002). No gráfico, as setas indicam a variação da concentração do modificador reológico – CMC - de 0,1% para 0,2%. Um aumento da quantidade de CMC resulta numa diminuição do brilho de impressão para a CMC250 pura e para a mistura dos dois modificadores, enquanto esse mesmo aumento leva a um resultado oposto quando se trata de uma suspensão apenas com CMC35 (Conceição *et al.*, 2002). As cadeias mais curtas de CMC35, provavelmente, permitem um arranjo das partículas mais uniforme que se reflecte nos resultados do brilho.

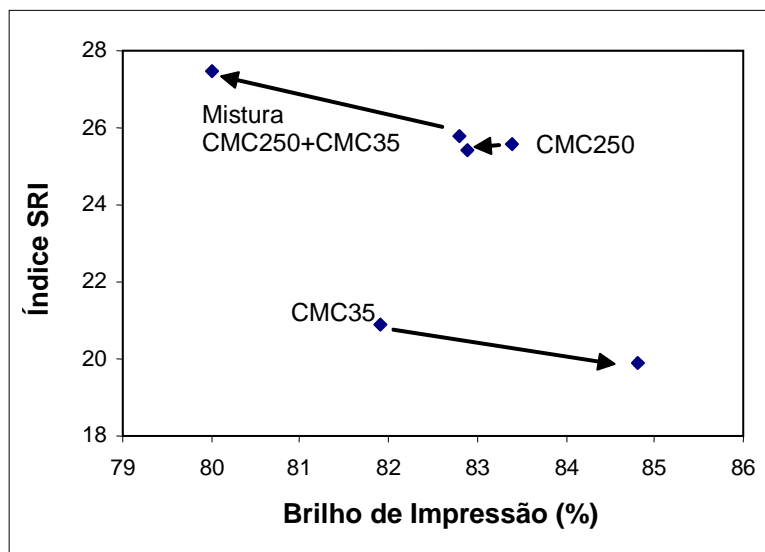


Figura III.2.2.16 – Relação entre o índice SRI e brilho de impressão.

III.2.2.4. Conclusões

Os resultados apresentados mostram o interesse da aplicação da microscopia electrónica de varrimento assim como do índice SRI no estudo da microrugosidade de papéis revestidos. O processo de obtenção do índice SRI é relativamente fácil e rápido e permite obter correlações extremamente interessantes e úteis com outras propriedades, obtidas a partir de técnicas bem diferentes.

Os índices de rugosidade propostos (SRI e RZI) são muito sensíveis à topografia dos papéis e correlacionam-se bem com o brilho do papel apesar desta propriedade ser muito complexa. Provavelmente para analisar o brilho de um papel, as observações macroscópicas não são as mais adequadas; por isso, as técnicas que usam micro e nano escalas tornam-se abordagens mais interessantes.

Desta análise verifica-se que o SEM é uma técnica de elevado potencial e que continua a ser objecto de estudo no sentido de, por exemplo, se analisar não apenas a superfície do papel, mas também a espessura do revestimento, procurando dividi-lo em diferentes estratos para se estudar o modo como se encontram distribuídas as partículas do pigmento (Wakai *et al.*, 2001).

III.2.2.5. Referências Bibliográficas

Alberts, B., Bray, D., Lewis, J., Raff, M., Roberts, K. e Watson, J.D., (1989), *Molecular Biology of the Cell*, 2ª Ed., Garland Publishing, NY - EUA.

Allem, R., (1998), Characterisation of Paper Coatings by Scanning Electron Microscopy and Image Analysis, *Journal Pulp Paper Science*, 24(10): 329-336.

Arai, Y. e Nojima, K., (1998), Coating Structure for Obtaining High Print Gloss, *Tappi Journal*, 81(3): 213-221.

Chinga, G. e Helle, T., (2002), Structure Characterization of Pigment Coating Layer on Paper by Scanning Electron Microscopy and Image Analysis, *Nordic Pulp Paper Research Journal*, 17(3): 307-312.

Chinga, G. e Helle, T., (2003), Relationships between the Coating Surface Structural Variation and Print Quality, *Journal Pulp Paper Science*, 29(6): 179-184.

Chinga, G., Helle, T. e Forseth, T., (2002), Quantification of Structure Details of LWC Paper Coating Layers, *Nordic Pulp Paper Research Journal*, 17(3): 313-318.

Chinga, G., Helle, T. e Johnsen, P.O., (2000), Characterization of Pigment Coating Layer Structure Using SEM and Digital Image Analysis Techniques, *Proc. TAPPI Coating Conference and Trade Fair*, Washington - EUA, pp 309-316.

Conceição, S., Santos, N.F. e Velho, J., (2004), Análise de Superfície de Papéis Revestidos Através da Microscopia Electrónica de Varrimento, *Proc. Congreso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel CIADICYP2004*, Córdoba - Espanha, pp 331-334.

Conceição, S., Santos, N.F., Velho, J. e Ferreira, J.M.F., (2002), The Influence of Pigment Particle Properties on Coating Structure and Surface Characteristics, *Proc. CD Congreso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel CIADICYP2002*, Campinas - Brasil, 12 p.

Connors, T.E., Forsberg, P. e Silveira, G. de, (1995), Scanning Electron Microscopy: A Tool for the Analysis of Wood Pulp Fibers and Paper em *Surface Analysis of Paper*, Terrance E. Connors e Sujit Banerjee (Eds.), CRC Press, Boca Raton - EUA.

Dickson, A., (2000), Quantitative Analysis of Paper Cross-sections, *Appita Journal*, 53(4): 292-295.

Donigian, D.W., Ishley, J.N. e Wise, K.J., (1997), Coating Pore Structure and Offset Printed Gloss, *Tappi Journal*, 80(5): 163-172.

Gane, P., Hooper, J. e Grunwald, A., (1995), Coating Pigment Orientation: A Comparative Analysis of the Application Mechanisms and Properties of Blade and Roll Coatings, *Proc. TAPPI Coating Conference*, pp 383-390.

Goldstein, J.I., Newbury, D.E., Echlin, P., Joy, D.C., Romig, Jr., A.D., Lyman, C.E., Fiori, C. e Lifshin, E., (1992), Scanning Electron Microscopy and X-Ray Micro-analysis, Plenum Press, NY - EUA.

Lipshitz, H., Bridger, M. e Derman, G., (1990), On the Relationships between Topography and Gloss, *Tappi Journal*, 73(10): 237-245.

Moreau-Tabiche, S., (2000), Surface Profile: Comparison between Various Measurement Methods, COST Action E11: Characterisation Methods for Fibres and Paper, Grenoble - França, 9 p.

Ozald, Y. e Kimura, M., (2000), Visualisation of Printing Ink Vehicle on Paper Surfaces by a SEM Technique, *Appita Journal*, 53(3): 216-219.

Peterson, A. e Williams, L., (1992), Determining Paper-coating Thickness with Electron Microscopy and Image Analysis, *Tappi Journal*, 74(10): 122-126.

Pöhler T., Juvonen K. e Sneck A., (2006), Coating Layer Microstructure and Location of Binder – Results from SEM Analysis, COST Action E32: Characterisation of Paper Surfaces for Improved Printing Paper Grades, Budapeste - Hungria.

Resch, P., (2008), Pore Structure Change Due to Calendering and its Effect on Ink Setting Behaviour – Review and Novel Findings, *Proc. 10th Advanced Fundamentals Coating Symposium*, Montréal - Canadá, 12 p.

Rissa, K., Lepisto, T., Vaha-Nissi, M. e Savolainen, A., (1999), Characterisation of Pigment and Dispersion Coatings Using Atomic Force Microscopy and Scanning Electron

Microscopy, *Proc. Microscopy as a Tool in Pulp and Paper Research and Development Symposium*, Estocolmo - Suécia, pp 195-206.

Santos, N.F., Velho, J. e Kolkin, A., (2002), Coating Paper Surface Analysis Using AFM, SEM and Raman Spectroscopy, *Proc. International Printing & Graphics Arts Conference*, Bordéus - França, 6 p.

Santos, N.F. e Velho, J., (2002), Coating Structure with Calcium Carbonate Pigments and its Influence on Paper and Print Gloss, *Proc. 88th Annual Meeting PAPTAC*, Montréal - Canadá, pp 93-96.

Velho, J. e Santos, N.F., (2004), Coating Structure with Calcium Carbonate Pigments and its Influence on Paper and Print Gloss, *Pulp & Paper Canada*, 105(9): 216-219.

Velho, J. e Santos, N.F., (2005), Methods for the Analysis of Surface Topography at Different Scales: The Case of Coated Papers, *Proc. III International Materials Symposium Materiais'2005*, Aveiro - Portugal, 5 p.

Velho, J. e Santos, N.F., (2007), Avaliação da Topografia de Papéis Revestidos Através da Microscopia Electrónica de Varrimento, *Pasta e Papel*, 46: 30-35.

Velho, J. e Santos, N.F., (2009), Surface Topography of Coated Papers: From the Evaluation Process to the Quality Improvement, *Proc. V International Materials Symposium Materiais'2009*, Lisboa - Portugal, 6 p.

Wakai, C., Morii, H. e Fujiwara, H., (2001), A Novel Technology to Produce Ultra-high-gloss Coated Paper, *Tappi Journal*, 84(5): 69.

Watt, I.M., (1985), *The Principles and Practice of Electron Microscopy*, Cambridge University Press, NY - EUA.

Williams, G. e Drummond, J., (1994), Preparation of Large Sections for the Microscopical Study of Paper Structure, *Proc. TAPPI Papermakers Conference*, pp 517-523.

III.2.3. Microscopia de Força Atômica

III.2.3.1. Introdução

O princípio básico usado para a formação de imagens no microscópio de efeito túnel é o varrimento da amostra por um sensor numa sucessão de linhas paralelas. Este princípio é aplicado numa grande variedade de sensores originando o grupo dos microscópios de varrimento de sensor (*Scanning Probe Microscope, SPM*). Destes os que têm apresentado resultados mais interessantes são os microscópios de força atômica (*Atomic Force Microscope, AFM*) e os de efeito túnel que permitem ampliações da ordem dos 100 milhões de vezes (*Scanning Tunneling Microscope, STM*).

A microscopia de força atômica (AFM) foi introduzida inicialmente por Binnig, Quate e Gerber em 1986 (Binnig *et al.*, 1986). O sucesso desta técnica levou ao desenvolvimento de uma série de técnicas baseadas no mesmo princípio que foram posteriormente designadas por SFM (*Scanning Force Microscopy*) (Hanley e Gray, 1995).

A AFM é uma técnica extremamente versátil utilizada para obter imagens de superfície tanto de materiais condutores, como não-condutores e em escalas que podem variar desde do nível macroscópico, até ao nível atômico (Ma, 2009; Di Risio e Yan, 2005; Peltonen, 2004; Soysouvanh *et al.*, 2000; Rissa *et al.*, 1999; McGuire *et al.*, 1993; Snyder e White, 1992; Gould *et al.*, 1990; Albrecht e Quate, 1987). O processo de obtenção de imagens pode ocorrer em diferentes ambientes: no vácuo, no ar ou noutros fluidos e a temperaturas baixas (Prater *et al.*, 1991; Drake *et al.*, 1989; Kirk *et al.*, 1988; Meyer e Amer, 1988). Esta flexibilidade permite o estudo de uma grande gama de materiais incluindo moléculas biológicas (Weisenhorn *et al.*, 1991; Drake *et al.*, 1989; Gould *et al.*, 1988), assim como observações em tempo real de processos biológicos (Haberle *et al.*, 1992; Henderson *et al.*, 1992) e observações *in situ* em processos electroquímicos (Manne *et al.*, 1991). A AFM permite ainda realizar medições de forças superficiais (Weisenhorn *et al.*, 1989; Mate *et al.*, 1989) e de propriedades nanomecânicas (Burnham e Colton, 1989). Existem vários trabalhos que usaram esta ferramenta para caracterizar papéis e relacionar os resultados obtidos, essencialmente, com as propriedades de imprimabilidade como o brilho de impressão ou a densidade óptica da impressão e com a consolidação da camada de revestimento (Velho e Santos, 2009; Tripathi *et al.*, 2007; Di Risio e Yan, 2006; Kugge, 2003; Ström *et al.*, 2003; MacGregor, 2001).

III.2.3.2. Modos de Operação das Técnicas de SPM – *Scanning Probe Microscopy*

Inicialmente, os melhores microscópios faziam o varrimento da amostra mantendo o sensor fixo, hoje em dia existem modelos de grande qualidade em que a parte móvel é o sensor e a amostra mantém-se fixa.

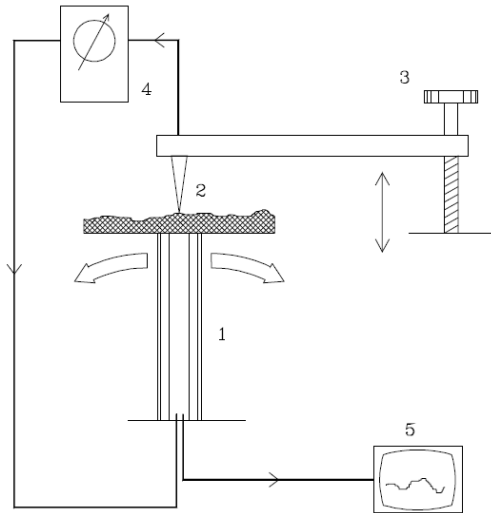


Figura III.2.3.1 – Esquema de um microscópio de varrimento de sensor (Almeida, sd).

A figura III.2.3.1 representa o esquema de funcionamento de um microscópio SPM que é constituído por um sistema de varrimento do provete a analisar (1), por um sensor (2), por um sistema (grosseiro) de aproximação da amostra (3) e por um medidor de sinal do sensor (4) que está incorporado numa rede de realimentação para o controlo fino de aproximação da amostra ao sensor. A parte 5 representa um computador de controlo que actua sobre o sistema de varrimento, faz a recolha dos dados do medidor de sinal e os converte em imagem.

Seguidamente, descrevem-se de uma forma sumária os princípios de operação destas técnicas. As técnicas de SPM dividem-se em dois grandes grupos de acordo com o tipo de interacção estabelecida: AFM e STM.

A AFM pertence ao grupo da microscopia de varrimento de sonda que se baseia no varrimento da superfície de uma amostra por uma sonda aguçada (ou agulha), montada na ponta de uma viga (ou cantilever) com um comprimento que pode variar entre 100 μm

e 200 μm e com uma forma triangular que garante uma elevada resistência lateral e uma razoável flexibilidade vertical. A altura da sonda é de alguns micra e tem um diâmetro na ponta de menos de 100 Å. O sinal recolhido pela ponta é o resultado do encurvamento sofrido pela viga, que é medido pela deflexão de um feixe laser, como se ilustra na figura III.2.3.2. O encurvamento também pode ser medido pela variação do valor de uma piezo-resistência que é incorporada na própria viga. A deflexão da viga resulta das forças interatômicas, essencialmente forças de Van der Waals, que existem entre a ponta do sensor e a amostra. Estas forças podem ser repulsivas ou atractivas, consoante a distância entre os átomos (Almeida, sd).

É usual designar as várias técnicas de AFM de acordo com o tipo de forças que se estabelecem entre a ponta aguçada e a amostra, como por exemplo microscopia de força magnética (MFM - *Magnetic Force Microscopy*), microscopia de força electrostática (EFM - *Electrostatic Force Microscopy*) ou microscopia de força de fricção (FFM - *Friction Force Microscopy*).

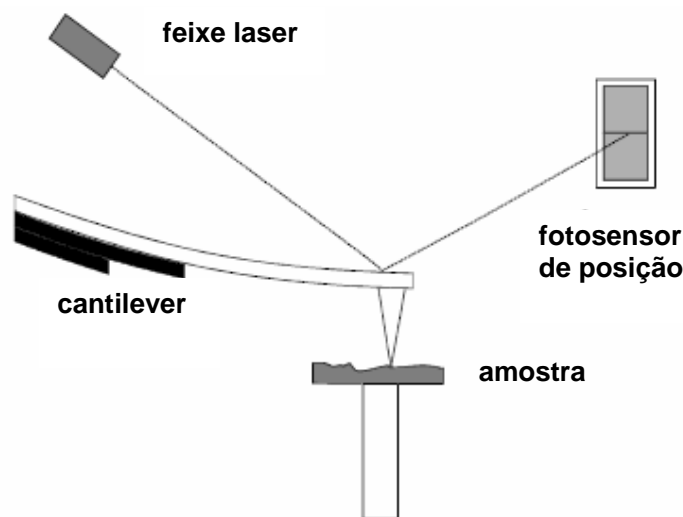


Figura III.2.3.2 – Detecção do encurvamento da viga (adapt. Almeida, sd).

As vigas e as agulhas são geralmente fabricadas em silício. O desenho, quer da viga, quer da sonda, tem em vista determinadas aplicações e o utilizador necessita de escolher devidamente esse desenho em função dos materiais a observar. Como as agulhas se desgastam com facilidade é necessário garantir que a sua substituição se realiza sem grandes atribuições de forma a não prejudicar as observações.

O cantilever funciona como uma mola muito sensível a pequenas variações de forças, assim regista-se um sinal em cada ponto da imagem, que na maioria das situações é

convertido na distância entre a sonda e a amostra permitindo obter informação topográfica sobre a superfície a caracterizar. As deslocções verticais da sonda, e logo a topografia da amostra, são analisadas com base nas diferentes intensidades recolhidas. A sensibilidade deste método permite medir deslocamentos inferiores a 0,1nm (Almeida, sd).

Na AFM é vulgar considerar 3 modos de funcionamento: modo de contacto, modo intermitente ou de toque (*tapping*) e modo de não-contacto. O modo de contacto é o mais simples pois consiste no contacto permanente entre a sonda e a amostra permitindo medir forças inter-atómicas repulsivas, o que possibilita a obtenção de imagens de elevada resolução em superfícies lisas e suficientemente duras. Quando se pretende analisar materiais maleáveis e facilmente deformáveis pela ponta da sonda utiliza-se muito frequentemente o modo intermitente. Neste caso, a ponta da sonda oscila a uma certa frequência (da ordem de kHz) com uma grande amplitude e entra em contacto com a superfície da amostra ao fim de um ciclo de oscilação. Quando forças de interacção ou gradientes de força se estabelecem entre a ponta e a amostra, a amplitude da oscilação é atenuada. Este método pode ser considerado como um compromisso entre os modos de contacto e de não-contacto. A operação em modo de não-contacto envolve igualmente a oscilação da ponta, geralmente a baixa amplitude e a uma distância de algumas dezenas de nanómetros da amostra, teoricamente sem haver contacto. Este modo impede que exista uma deformação no caso de se observar amostras delicadas; aqui usam-se vigas mais rígidas e com elevadas frequências de ressonância.

III.2.3.3. Resultados

A vasta aplicabilidade desta técnica e a disponibilidade de alguns equipamentos sugeriram-nos que fossem examinadas as superfícies de vários papéis revestidos e publicados alguns resultados: Velho e Santos, 2009; Velho e Santos, 2005 Conceição *et al.*, 2003a, 2003b; Santos *et al.*, 2002a, 2002b.

O equipamento utilizado foi o Multimode Nanoscope IIIa (Digital Instruments), o modo de funcionamento seleccionado foi o de não-contacto e os resultados permitiram obter mapas topográficos assim como vários parâmetros que mais à frente iremos apresentar e que foram calculados recorrendo a *software* apropriado.

III.2.3.3.1. Rugosidade RMS, Histogramas e Mapas Topográficos

III.2.3.3.1.1. Papéis Revestidos com Carbonatos de Cálcio Natural, Precipitado e Misturas

Os papéis analisados foram revestidos com caldas que continham como pigmentos dois tipos de carbonatos de cálcio, um natural (G) com partículas romboédricas e outro precipitado (P) de hábito escalenoédrico utilizados individualmente e nas misturas 1, 3 e 5. A operação de calandragem ocorreu com dois níveis diferentes.

Dos parâmetros obtidos, os mais importantes foram a rugosidade RMS (*Root Mean Square*) que se encontra representada na tabela III.2.3.1, os histogramas e os mapas topográficos dos papéis com diferentes níveis de calandragem constam das figuras III.2.3.3 a III.2.3.9. Os dados da tabela III.2.3.1 mostram, claramente, a influência da calandragem na topografia dos papéis nomeadamente na formulação P assim como a dificuldade de empacotamento que apresenta a formulação 3 devido à existência de partículas romboédricas e escalenoédricas na proporção 1:1. Os papéis revestidos (G) com a calda de GCC são aqueles que apresentam menor rugosidade porque a forma das partículas romboédricas permite um melhor empacotamento.

Tabela III.2.3.1 – Rugosidade RMS (em nm) em função da composição das caldas e dos níveis de calandragem.

| Papéis Revestidos – Formulações de Revestimento | | | | | |
|---|--------|-------------|-------------|-------------|--------|
| Nível de calandragem | 100GCC | 75GCC:25PCC | 50GCC:50PCC | 25GCC:75PCC | 100PCC |
| | G | 1 | 3 | 5 | P |
| 2x | 68 | 148 | 152 | 110 | 161 |
| 4x | 42 | 74 | 132 | 82 | 66 |

As figuras III.2.3.3 e III.2.3.4 permitem observar a influência da calandragem nos papéis revestidos com GCC. A estrutura deste revestimento responde muito bem ao efeito da operação de calandragem.

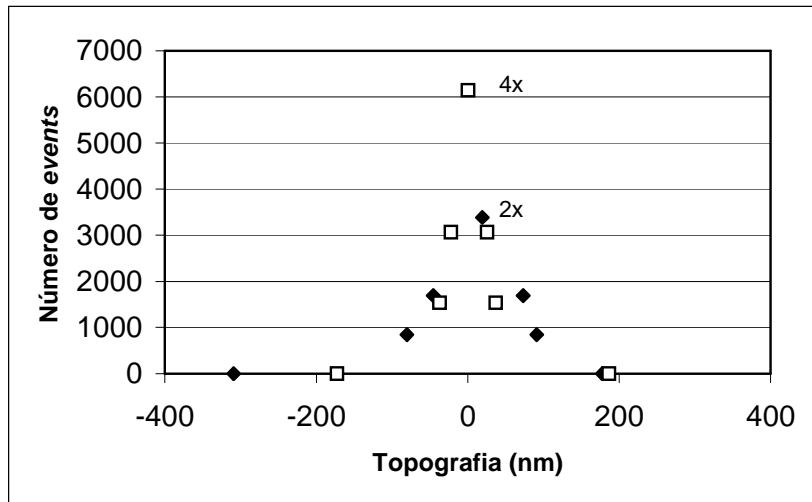
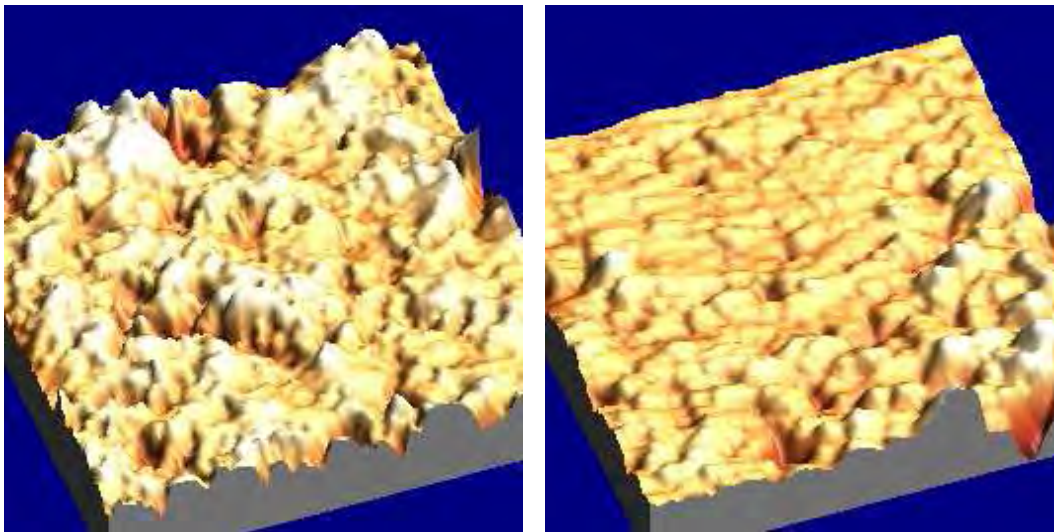


Figura III.2.3.3 – Histograma da rugosidade RMS para papéis revestidos com a formulação G com 2 e 4 passagens na calandra.



(a) G – calandrado com 2 passagens

(b) G – calandrado com 4 passagens

Figura III.2.3.4 – Mapa topográfico para papéis revestidos com a formulação G.

As diferenças que se observam entre as imagens (a) e (b) revelam, claramente, que este tipo de revestimento é compressível apesar das partículas de GCC proporcionarem uma estrutura bastante compacta e lisa apenas com duas passagens na calandra (tabela III.2.3.1).

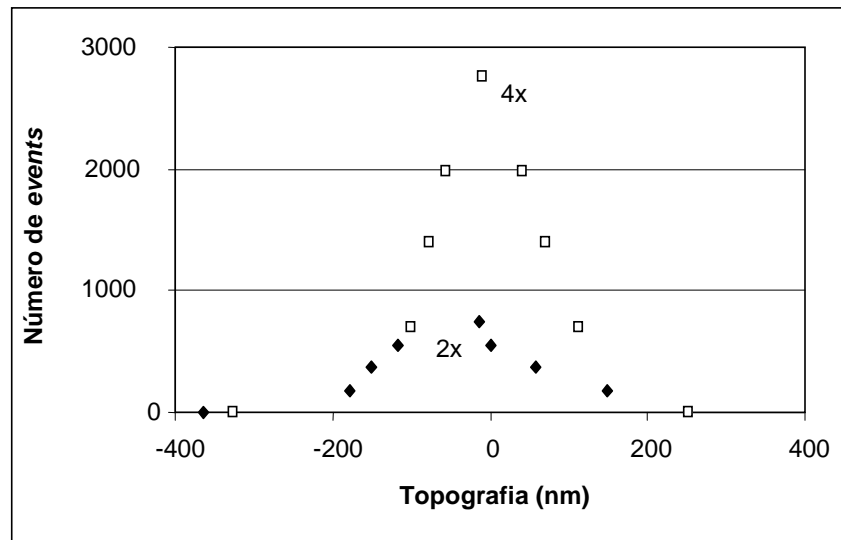


Figura III.2.3.5 – Histograma da rugosidade RMS para papéis revestidos com a formulação 1 com 2 e 4 passagens na calandra.

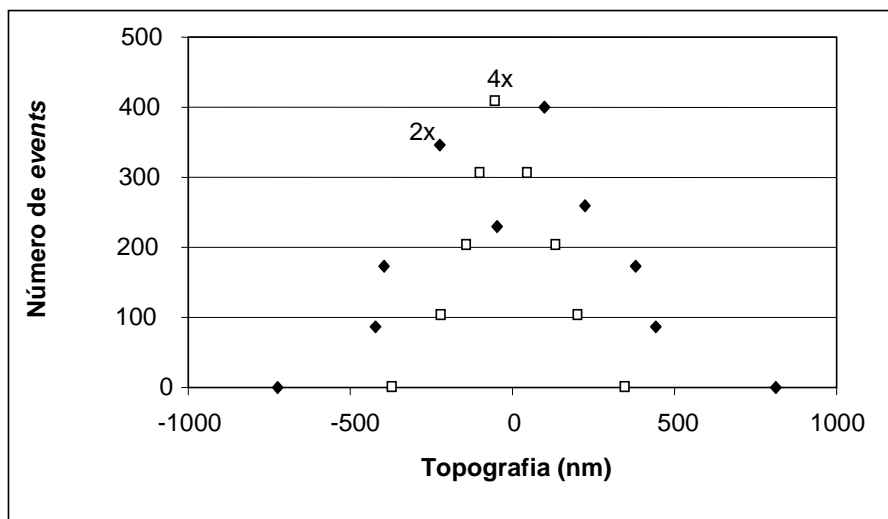


Figura III.2.3.6 – Histograma da rugosidade RMS para papéis revestidos com a formulação 3 com 2 e 4 passagens na calandra.

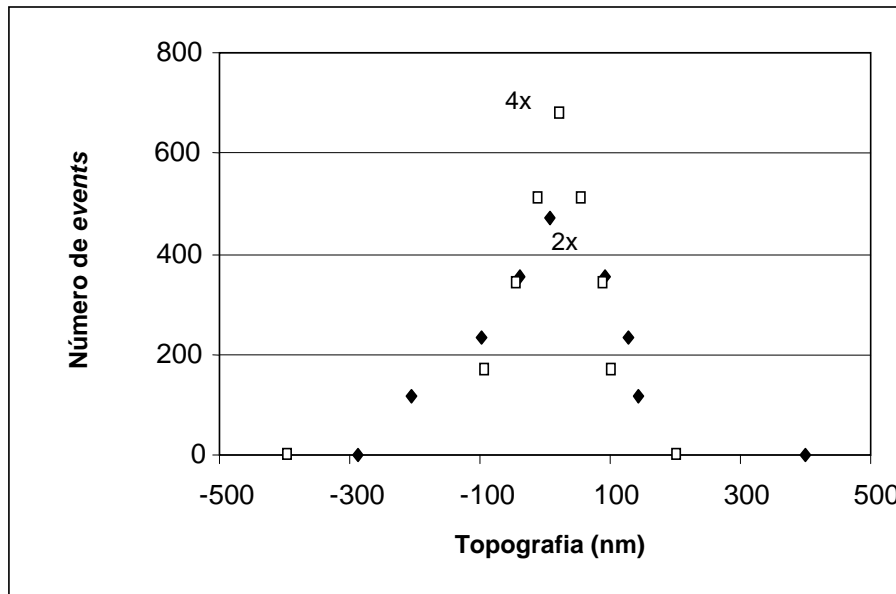


Figura III.2.3.7 – Histograma da rugosidade RMS para papéis revestidos com a formulação 5 com 2 e 4 passagens na calandra.

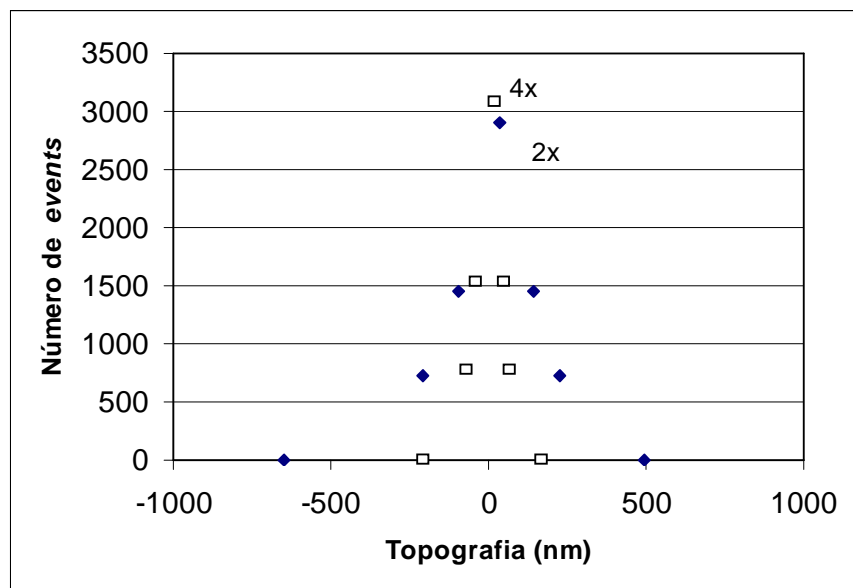


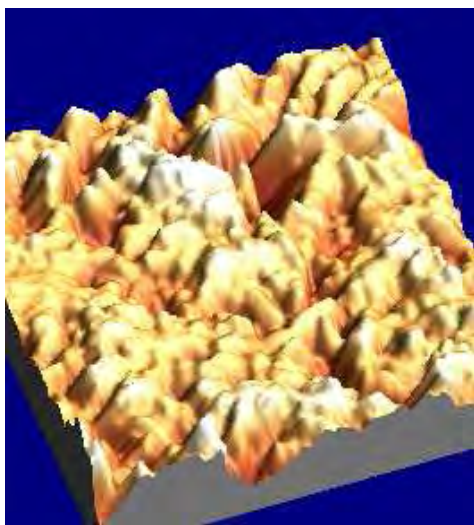
Figura III.2.3.8 – Histograma da rugosidade RMS para papéis revestidos com a formulação P com 2 e 4 passagens na calandra.

Da análise das figuras precedentes destacam-se alguns aspectos. A figura III.2.3.8 apresenta o histograma que corresponde à análise dos papéis revestidos com a formulação - P, contendo apenas carbonato de cálcio precipitado nos dois níveis de calandragem referidos (2 e 4 passagens na calandra). Os resultados são

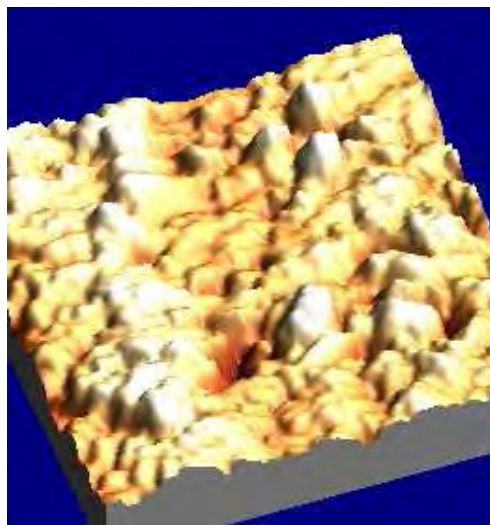
significativamente diferentes dos que foram obtidos com os papéis revestidos com GCC (figura III.2.3.3). Enquanto na figura III.2.3.3 os *events* encontram-se situados, mais ou menos, entre -200 e 200nm na figura III.2.3.8 esse intervalo alarga-se para -500 a 500nm e o número de *events* também apresenta diferenças. No papel revestido com o carbonato de cálcio natural (G) a amostra mais calandrada atinge os 6000 *events* enquanto para o papel (P) o número de *events* situa-se cerca dos 3000 para o mesmo nível de calandragem.

A formulação 1 (figura III.2.3.5) origina um papel com grande sensibilidade à calandragem uma vez que apresenta uma forte diferença no número de *events* no histograma de rugosidade. Entre os dois níveis de calandragem dá-se um decréscimo de cerca de 2000 *events* e o índice RMS diminui para metade (148 para 74). A formulação 3 revelou-se como a que produziu papéis com menor sensibilidade à calandragem provavelmente devido à dificuldade de “arranjo” das partículas com diferentes hábitos, nesta mistura 50GCC:50PCC, não existe a predominância de um tipo de partículas e por isso o empacotamento torna-se mais complicado.

Na figura III.2.3.9, que mostra os mapas topográficos do papel revestido com a formulação P nos dois níveis de calandragem, verifica-se que existe uma variação importante de rugosidade nos papéis calandrados com duas e quatro passagens na calandra. No entanto, comparando com a figura III.3.3.4 podemos observar que o papel G é muito mais sensível à calandragem do que o P, concluindo-se que as partículas romboédricas têm uma maior facilidade de empacotamento do que as partículas de PCC.



(a) P – calandrado com 2 passagens



(b) P – calandrado com 4 passagens

Figura III.2.3.9 – Mapa topográfico para papéis revestidos com a formulação P.

Em resumo:

O segundo nível de calandragem é responsável por uma redução na distribuição da rugosidade e por um grande acréscimo no número de *events* nos diferentes papéis. As formulações com os pigmentos puros (G e P) originaram os papéis com maior número de *events* em ambos os estágios de calandragem. As formulações 3 e 5 revelam o menor número de *events* e superfícies com número reduzido de irregularidades de grandes dimensões. Os papéis obtidos são rugosos e reflectem as dificuldades que as partículas da calda de revestimento têm em formar um arranjo quando depositadas à superfície do papel. Esta dificuldade é mais notória na formulação 3 onde aparece uma distribuição bimodal no primeiro nível de calandragem (figura III.2.3.6). Finalmente, a melhor formulação é a 1 apesar da rugosidade que o papel apresenta no nível de calandragem mais baixo. Nesta formulação a predominância das partículas romboédricas relativamente às escalenoédricas é responsável pelo melhor empacotamento, pelo maior número de *events* no segundo nível de calandragem e por um reduzido valor de rugosidade.

III.2.3.3.1.2. Papéis Revestidos Carbonato de Cálcio Precipitado

Nas figuras III.2.3.10 e III.2.3.11 são apresentados dois mapas obtidos da observação de papéis revestidos com uma calda contendo o pigmento PCC escalenoédrico com um teor de sólidos de 30% e uma mistura de 1:1 dos dois modificadores reológicos CMC35 e CMC250 na proporção de 0,2%. Na figura III.2.3.10 o papel não sofreu calandragem e apresenta uma grande irregularidade. Já na figura III.2.3.11, após duas passagens na calandra, o papel mostra-se menos rugoso, com mais depressões mas de menor dimensão. O papel não calandrado tem variações de topografia que vão de 0 a 2000 nm enquanto o papel calandrado apresenta valores de topografia que variam entre 0 e 1000 nm.

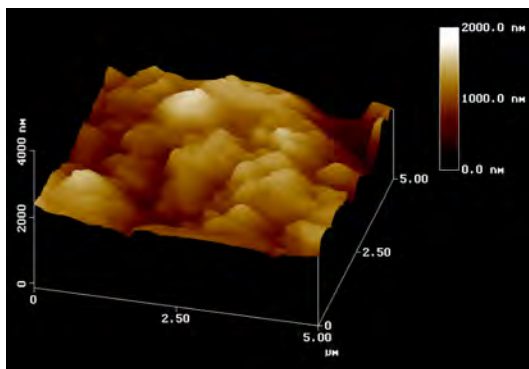


Figura III.2.3.10 – Mapa topográfico dos papéis revestidos com formulação PCC – 30% sem calandragem.

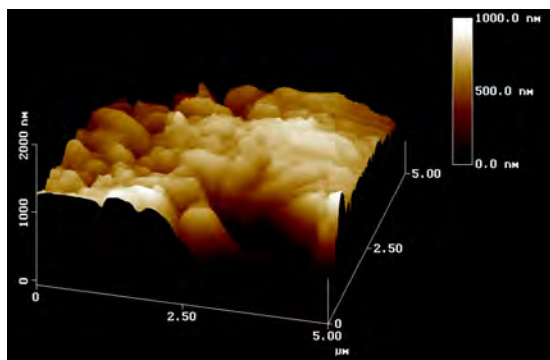


Figura III.2.3.11 – Mapa topográfico dos papéis revestidos com a formulação PCC - 30% com calandragem (2 *nips*).

III.2.3.3.2 *Flooding* (Inundação)

No menu do *software* do microscópio de força atômica, entre outras abordagens estatísticas existe a possibilidade de analisar a topografia do papel por uma técnica chamada *flooding*. Esta técnica consiste na escolha de um determinado “nível de água” para cobrir a superfície a analisar, na contagem do número de “ilhas” que ficam acima desse nível e na determinação do volume de *flooding* correspondente.

A metodologia usada foi utilizar esta técnica de *flooding* para áreas cobertas de 25%, 50% e 75%. Para cada nível de *flooding*, o número de “ilhas” e o correspondente volume de *flooding* foram determinados e foi calculado a relação *número de “ilhas”/volume total de flooding*. Cada amostra de papel é caracterizada por três valores (top_{25} , top_{50} e top_{75}) que reflectem de alguma forma a sua topografia. Usando estes parâmetros, é possível determinar um índice *steepness* (declividade) tal como se determina para a caracterização da distribuição dimensional das partículas ou como veremos mais adiante do diâmetro dos poros do papel revestido. O índice *steepness* (IS) é calculado da seguinte forma:

$$IS = [(top_{75} - top_{25}) / top_{50}]$$

Onde top_x é a topografia definida pelos índices referidos anteriormente para cada nível de *flooding*.

Considera-se que uma superfície é brilhante quando apresenta um elevado número de “ilhas” relativamente ao volume total de *flooding* assim como uma distribuição das irregularidades topográficas estreita.

Esta técnica foi apenas aplicada aos papéis revestidos com GCC, PCC e misturas. Os resultados obtidos para os papéis revestidos com os pigmentos puros - GCC e PCC figuram na tabela III.2.3.2.

Tabela III.2.3.2 – Resultados AFM para os papéis revestidos com os pigmentos puros (GCC - G e PCC - P) (adapt. Velho e Santos, 2005).

| Formulações de Revestimento | G | | P | |
|---|------|------|-------|------|
| | 2x | 4x | 2x | 4x |
| Níveis de calandragem | 2x | 4x | 2x | 4x |
| <i>Flooding</i> (%) | 50 | 50 | 50 | 50 |
| Nº "ilhas" | 68 | 86 | 75 | 65 |
| Volume total de <i>flooding</i> (μm^3) | 4,34 | 2,72 | 12,26 | 3,52 |
| Brilho do papel (%) | 58 | 78 | 31 | 52 |

Foi seleccionado um nível de *flooding* de 50% para todas as amostras o que significa que metade da superfície está "coberta por água". Assim é possível registar o número de "ilhas" e determinar o volume total de *flooding* que corresponde a uma situação de cobertura total das irregularidades da superfície.

Da análise da tabela III.2.3.2, conclui-se que o número de "ilhas" é menor para o papel revestido com GCC do que para o papel revestido com PCC num nível baixo de calandragem mas maior quando o nível de calandragem aumenta. A calandragem diminui a rugosidade de uma forma global, no caso do papel G aumenta o número de minúsculas irregularidades que tornam o papel mais uniforme. No caso do papel P o número de irregularidades diminui com o aumento da calandragem e o volume total de *flooding* sofre uma significativa diminuição (cerca de 71%) resultando numa superfície lisa mas não muito uniforme. Para o papel G, o volume total de *flooding* também diminui mas apenas em cerca de 37%.

As partículas de PCC formam agregados macios e flexíveis que respondem muito bem ao efeito de calandragem enquanto as partículas de GCC apresentam uma elevada capacidade de empacotamento mas não se aglomeram em *clusters*. Estas propriedades permitiram constatar que, em termos de redução do volume total de *flooding*, os resultados não são tão elevados para o papel G como para o papel P.

A figura III.2.3.12 mostra os resultados de AFM (rugosidade RMS, o número de "ilhas" para uma área de *flooding* de 50% e o volume total de *flooding*) *versus* o brilho do papel e os diferentes níveis de calandragem. O brilho do papel depende da rugosidade da superfície, do volume total de *flooding*, assim como da uniformidade superficial do papel ou seja do número de "ilhas". Mais uma vez a forma das partículas exerce um papel importante nestas características ao influenciar a quantidade de "ilhas" formadas. As

partículas de GCC apresentam um aspecto uniforme e granulado em oposição à elevada anisometria das partículas escalenoédricas de PCC. Assim é mais fácil obter uma superfície mais uniforme (com mais “ilhas”), mais compacta e com menores irregularidades com o carbonato de cálcio natural do que com o precipitado.

A figura III.2.3.13 ilustra a relação que existe entre o brilho do papel e a relação número de “ilhas”/volume total de *flooding*. Durante a calandragem ambos os papéis sofrem um aumento na relação brilho *versus* número de “ilhas”/volume total de *flooding*. Para o primeiro nível de calandragem (2x), o máximo de brilho – 100%, seria obtido para uma superfície com cerca de 35 na relação “ilhas”/volume de *flooding* enquanto para o segundo nível de calandragem para atingir o mesmo brilho seriam necessário atingir 42 na relação “ilhas”/volume de *flooding*.

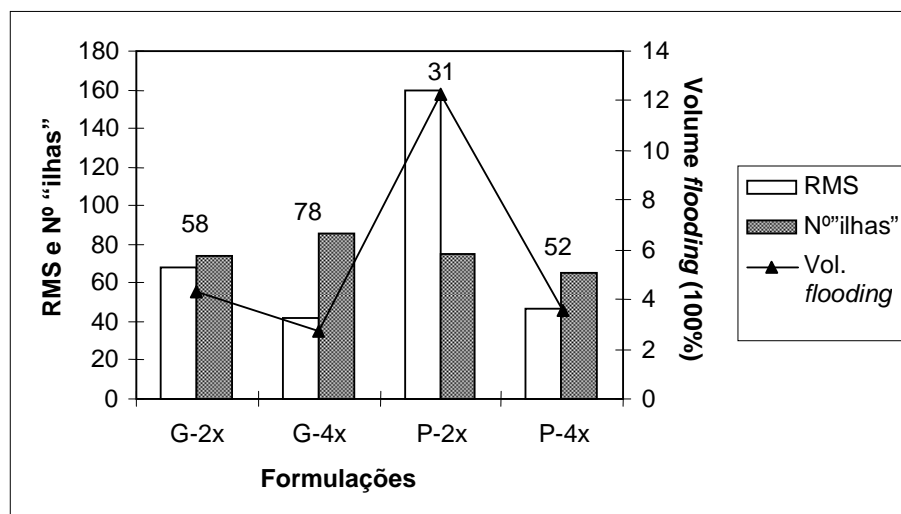
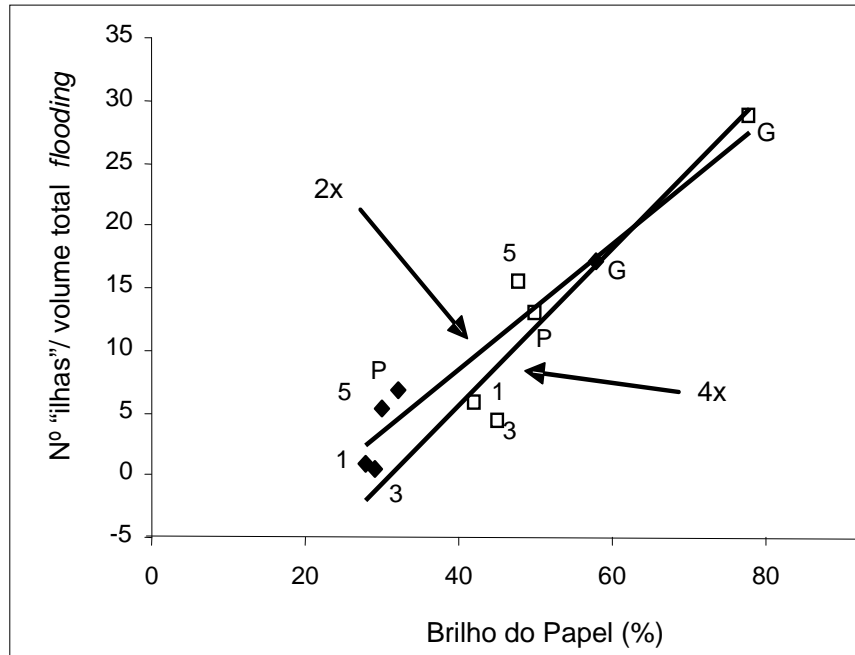


Figura III.2.3.12 – Resultados de AFM (rugosidade, número de “ilhas”, volume total de *flooding*) para dois pigmentos e dois níveis de calandragem (Santos *et al.*, 2002b).

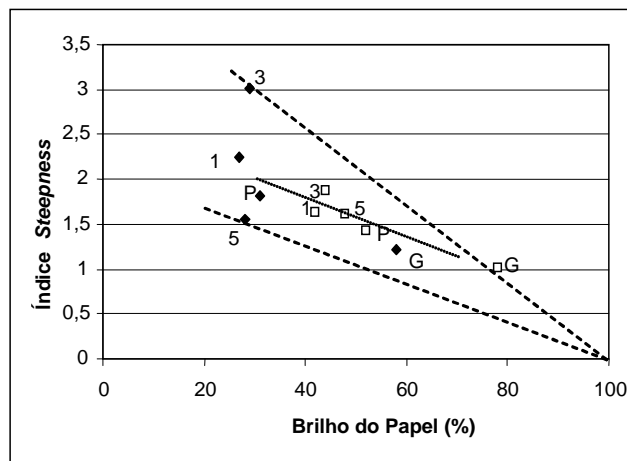
A relação entre o número de “ilhas” e o volume total de *flooding* é directamente proporcional ao brilho do papel nos dois níveis de calandragem.



100GCC – G; 75GCC:25PCC – 1; 50GCC:50PCC – 3; 25GCC:75PCC -5; 100PCC - P

Figura III.2.3.13 – Relação entre brilho do papel e número de "ilhas"/ volume total de *flooding* em função de dois níveis de calandragem.

A figura III.2.3.14 mostra a relação entre o brilho do papel e o índice *steepness* determinado tendo em consideração os diferentes valores das áreas "cobertas", 25%, 50% e 75%.



□ - 4x; ◆ - 2x

Figura III.2.3.14 – Relação entre o brilho do papel e o índice *steepness* (adapt. Velho e Santos, 2005).

Para papéis calandrados com duas passagens, a influência da relação entre o número de “ilhas” e o volume total de *flooding* no brilho do papel não é muito evidente mas relativamente ao segundo nível de calandragem (quatro passagens) os resultados são muito interessantes pois existe uma relação inversa entre o índice *steepness* e o brilho do papel. Entre os dois níveis de calandragem, todos os tipos de papéis (G, 1, 3, 5 e P) exibem um decréscimo no índice *steepness*, isto significa que em termos de análise à escala nanométrica é importante que as irregularidades sejam mais uniformes em termos de características geométricas.

As partículas de GCC são muito adequadas à produção de superfícies brilhantes porque são pequenas e empacotam muito bem. Quando um papel revestido com este pigmento é analisado por AFM espera-se que as irregularidades da superfície sejam de reduzidas dimensões, que exista um elevado número de “ilhas” e que estas estejam uniformemente distribuídas à superfície do papel.

III.2.3.3.3 Rugosidade da Superfície do Papel em Áreas Impressas

Outra forma de utilizar a AFM é na análise da rugosidade da superfície do papel em zonas impressas. Esta técnica foi apenas aplicada aos papéis revestidos com uma calda de carbonato de cálcio precipitado de hábito escalenoédrico com um teor de sólidos de 30%. O modificador reológico utilizado foi uma mistura de CMC35 e CMC250 numa proporção 1:1 e na quantidade de 0,1% relativamente à massa de pigmento seco. Os papéis analisados foram submetidos a três níveis de calandragem: sem calandragem, um *nip* e dois *nips* e foram impressos numa impressora *laser*. A figura III.2.3.15 mostra os resultados de rugosidade RMS dos papéis.

As áreas impressas são mais lisas e esta lisura é directamente proporcional ao nível de calandragem. É possível encontrar uma relação entre a rugosidade (RMS) das áreas impressas e o brilho de impressão (figura III.2.3.16). Para o papel calandrado apenas num *nip* (1) o valor de RMS é de 110,86 nm e os valores de brilho de impressão são 65,0% (CD) e 58,1% (MD) enquanto para o papel calandrado com duas passagens na calandra (2) os valores são os seguintes: RMS – 71,97 nm e brilho de impressão – 72,4% (CD) e 65,4% (MD). Como seria de esperar, um papel com menor rugosidade permite obter impressões com maior brilho. Contudo a melhoria no brilho de impressão não é tão significativa como a diminuição de rugosidade que ocorre quando o papel é sujeito a mais uma passagem na calandra.

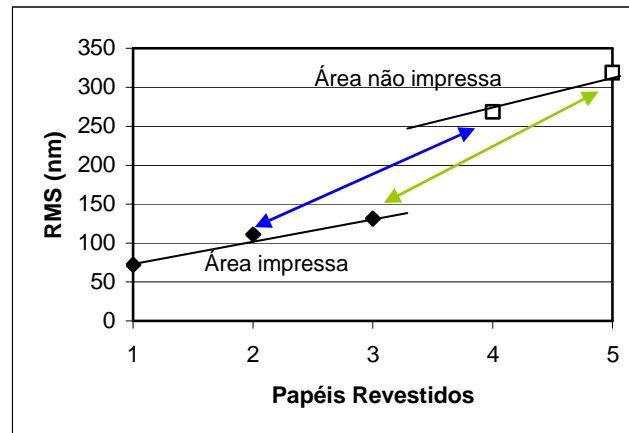


Figura III.2.3.15 – Resultados rugosidade RMS para papéis revestidos (adapt. Velho e Santos, 2005).

Designação dos papéis - **Área impressa**: 1 - Papel calandrado com 2 *nips*; 2 - Papel calandrado com 1 *nip*; 3 - Papel não calandrado; **Área não-impressa**: 4 - Papel calandrado com 1 *nip*; 5 - Papel não calandrado.

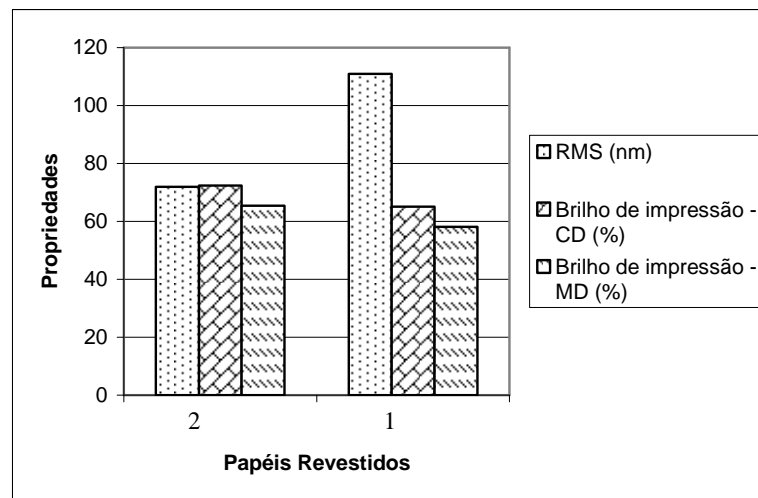


Figura III.2.3.16 – Resultados rugosidade RMS e brilho de impressão para papéis revestidos.

III.2.3.4 Conclusões

Os resultados obtidos na figura III.2.3.13 mostram que é possível relacioná-los com um papel ideal que apresentaria um brilho de 100%. Nesse caso, o papel teria um valor de índice *steepness* igual a zero o que significa uma superfície do papel absolutamente lisa.

As técnicas que foram seleccionados para esta análise superficial dos papéis revestidos provaram ser eficientes e interessantes, pois permitem uma caracterização superficial em micro e nano escalas. As boas correlações entre os resultados de AFM e o brilho do papel provam que é possível trabalhar a duas escalas (micro e nano) e prever o brilho. A técnica de *flooding* proposta revela-se uma ferramenta com interesse para obter uma imagem mais exacta da topografia do papel e mostra-se sensível à influência das propriedades intrínsecas dos pigmentos e da calandragem.

A metodologia proposta para a análise por AFM é somente uma abordagem na complexa tarefa de caracterização da superfície do papel. Os índices apresentados necessitam de ser estudados de forma mais aprofundada em estudos posteriores.

III.2.3.5. Referências Bibliográficas

Albrecht, T.R. e Quate, C.F., (1987), Atomic Resolution Imaging of a Nonconductor by Atomic Force Microscopy, *Journal of Applied Physics*, 62(7): 2599-2602.

Almeida, J.B. (sd), A Microscopia por Varrimento de Sensor (SPM), Universidade do Minho, Braga - Portugal.

Binnig, G., Quate, C.F. e Gerber, C., (1986), Atomic Force Microscope, *Physical Review Letters*, 56(9): 930-933.

Burnham, N.A. e Colton, R.J., (1989), Measuring the Nanomechanical Properties and Surface Forces of Materials Using Atomic Force Microscopy, *Journal of Vacuum Science and Technology*, A7(4): 2906-2913.

Conceição, S., Santos, N.F., Velho, J., Kholkin, A. e Ferreira, J.M.F., (2003a), Relationship Between Coating Characteristics (Structure and Surface) and Printability, *Chemical Technology of Wood, Pulp and Paper*, Bratislava - Eslováquia, pp 161-166.

Conceição, S., Velho, J., Kholkin, A., Santos, N.F. e Ferreira, J.M.F., (2003b), The Influence of Kaolinite Particle Orientation on Coating Topography and Structure, *Proc. 28th Eucepa Conference*, Lisboa - Portugal, pp 358-359.

Di Risio, S.N. e Yan, N., (2005), Effect of Pigment Properties on Coating Structure as Measured by AFM, *Proc. Coating & Graphic Arts Conference*, Toronto - Canadá.

Di Risio, S.N. e Yan, N., (2006), Characterizing Coating Layer z-directional Binder Distribution in Paper Using Atomic Force Microscopy, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 289(1-3): 65-74.

Drake, B., Prater, C.B., Weisenhorn, A.L., Gould, S.A.C., Albrecht, T.R., Quate, C.F., Cannell, D.S., Hansma, H.G. e Hansma, P.K., (1989), Imaging Crystals, Polymers and Processes in Water with the Atomic Force Microscope, *Science*, 243: 1586-1589.

Gould, S.A.C., Drake, B., Prater, C.B., Weisenhorn, A.L., Manne, S., Hansma, H.G., Hansma, P.K., Massie, J., Longmire, M., Elings, V., Northern, B.D., Mukergee, B., Peterson, C.M., Stoeckenius, W., Albrecht, T.R. e Quate, C.F., (1990), From Atoms to Integrated Circuit Chips, Blood Cells, and Bacteria with the Atomic Force Microscope, *Journal of Vacuum Science and Technology*, A8(1): 369-373.

Gould, S.A.C., Marti, O., Drake, B., Hellemans, L., Bracker, C.E., Hansma, P.K., Keder, N.I., Eddy, M.M. e Stucky, G.D., (1988), Molecular Resolution Images of Amino Acid Crystals with the Atomic Force Microscope, *Nature*, 332: 332-334.

Haberle, W., Horber, H., Ohnesorge, F., Smith, D.P.E. e Binnig, G., (1992), *In Situ* Investigations of Single Living Cells infected by Viruses, *Ultramicroscopy*, 42-44: 1160-1167.

Hanley, S.J. e Gray, D.G., (1995), Atomic Force Microscopy em *Surface Analysis of Paper*, Terrance E. Conners e Sujit Banerjee (Eds.), CRC Press, EUA.

Henderson, E., Haydon, P.G. e Sakaguchi, D.S., (1992), Actin Filament Dynamics in Living Glial Cells Imaged by Atomic Force Microscopy, *Science*, 257: 944-946.

Kirk, M.D., Albrecht, T.R. e Quate, C.F., (1988), Low-temperature Atomic Force Microscopy, *Review of Scientific Instruments*, 59(6), 833-835.

Kugge, C., (2003), Consolidation and Structure of Paper Coating and Fibre Systems, Institute of Surface Chemistry, Estocolmo - Suécia, Tese de Doutorado.

Ma, D., (2009), Novel Methods to Characterize Ink-coating Interactions, Coating Structure and Surface Energy, Universidade de Tecnologia de Helsínquia, Espoo - Finlândia, Tese de Doutorado.

Manne, S., Hansma, P.K., Massie, J., Elings, V.B. e Gewirth, A.A., (1991), Atomic-resolution Electrochemistry with the Atomic Force Microscope: Copper Deposition on Gold, *Science*, 251: 183-186.

Mate, C.M., Lorenz, M.R. e Novotny, V.J., (1989), Atomic Force Microscopy of Polymeric Liquid Films, *Journal of Chemical Physics*, 90(12): 7550-7555.

MacGregor, M.A., (2001), A Review of the Topographical Causes of Gloss Variation and the Effect on Perceived Print Quality, *Paper Technology*, Dec. 2001, pp 23-34.

McGuire, G.E., Ray, M.A., Simko, S.J., Perkins, F.K., Brandow, S.L., Dobisz, E.A., Nemanich, R.J., Chourasia, A.R. e Chopra, D.R., (1993), Surface Characterization, *Analytical Chemistry*, 65:311R-333R.

Meyer, G. e Amer, N.M., (1988), Novel Optical Approach to Atomic Force Microscopy, *Applied Physics Letters*, 53(12): 1045-1047.

Peltonen, J., (2004), Characterization of Surfaces by AFM Topographical, Mechanical and Chemical Properties, COST Action E32: Characterisation of Paper Surfaces for Improved Printing Paper Grades, Helsínquia - Finlândia.

Prater, C.B., Wilson, M.R., Garnaes, J., Massie, J., Elings, V.B., Hansma, P.K., Keder, N.I., Eddy, M.M. e Stucky, G.D., (1991), Atomic Force Microscopy of Biological Samples at Low Temperature, *Journal of Vacuum Science and Technology*, B9(2), 989-991.

Rissa, K., Lepisto, T., Vaha-Nissi, M. e Savolainen, A., (1999), Characterisation of Pigment and Dispersion Coatings Using Atomic Force Microscopy and Scanning Electron Microscopy, *Proc. Microscopy as a Tool in Pulp and Paper Research and Development Symposium*, Estocolmo - Suécia, pp 195-206.

Santos, N.F., Velho, J. e Kolkin, A., (2002a), Coating Paper Surface Analysis Using AFM, SEM, and Raman Spectroscopy, *Proc. International Printing & Graphics Arts Conference*, Bordéus - França, 6 p.

Santos, N.F., Kholkin, A., e Velho, J., (2002b), The Influence of Coating Topography and Structure on Sheet Gloss and Light Scattering, *Proc. CD Congreso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel CIADICYP2002*, Campinas - Brasil, 12 p.

Snyder, S.R. e White, H.S., (1992), Scanning Tunneling Microscopy, Atomic Force Microscopy and Related Techniques, *Analytical Chemistry*, 64, 116R-134R.

Soysouvanh, D., Eymine-Petot-Tourtollet, G. e Sabater, J., (2000), Optical Methods to Measure Surface Topography of Papers, COST Action E11: Characterisation Methods for Fibres and Paper, Grenoble - França, 11 p.

Ström, G., Englund, A. e Karathanasis, M., (2003), Effect of Coating Structure on Print Gloss after Sheet-fed Offset Printing, *Nordic Pulp Paper Research Journal*, 18(1): 108-115.

Tripathi, P., Joyce, M., Lee, D.I., Fleming, P. e Sugihara, M., (2007), Comparison of the Surface and Print Quality of Curtain and Blade Coated Papers, *Taga Journal*, 3: 203-213.

Velho, J. e Santos, N.F., (2005), Methods for the Analysis of Surface Topography at Different Scales: The Case of Coated Papers, *Proc. III International Materials Symposium Materiais'2005*, Aveiro - Portugal, 5 p.

Velho, J. e Santos, N.F., (2009), A Microscopia de Força Atômica (AFM) no Estudo de Papéis Revestidos, Pasta e Papel, 52: 56-62.

Weisenhorn, A.L., Egger, M.M., Ohnesorge, F., Gould, S.A.C., Heyn, S-P., Hansma, H.G., Sinsheimer, R.L., Gaub, H.G. e Hansma, P.K., (1991), Molecular Resolution Images of Langmuir-Blodgett Films and DNA by Atomic Force Microscopy, *Langmuir*, 7: 8-12.

Weisenhorn, A.L., Hansma, P.K., Albrecht, T.R. e Quate, C.F., (1989), Forces in Atomic Force Microscopy in Air and Water, *Applied Physics Letters*, 54(26): 2651-2653.

III.3. Propriedades Ópticas

III.3.1. Introdução

Quando a luz incide num objecto, podem ocorrer fundamentalmente quatro fenómenos: pode ser reflectida, transmitida, absorvida ou dispersa. A parte da luz que é especularmente reflectida determina o brilho, a parte que é reflectida de uma forma difusa (dispersa) determina a cor ou o grau de brancura e a parte que é transmitida determina a opacidade e a transparência (figura III.3.1).

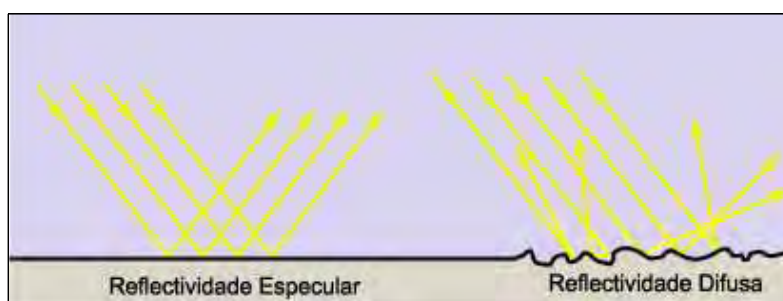


Figura III.3.1 – Reflexão por um espelho e por uma superfície difusora.

Na reflexão especular verificam-se as leis da reflexão enquanto na reflexão difusa as leis da reflexão ocorrem apenas a nível microscópico. As leis da reflexão são as seguintes:

1ª lei - os raios incidente e reflectido e a normal à superfície estão no mesmo plano (plano de incidência);

2ª lei - os ângulos de incidência e reflexão são iguais.

Quanto às leis da refração, elas são as seguintes:

1ª lei - os raios incidente, refractado e a normal à superfície de separação dos meios estão no mesmo plano (plano de incidência);

2ª lei - os ângulos de incidência e de refração estão relacionados do seguinte modo:

$$n_1 \cdot \text{sen} \theta_1 = n_2 \cdot \text{sen} \theta_2$$

onde θ_1 é o ângulo de incidência (relativamente à normal), θ_2 é o ângulo de refração e n_1 e n_2 são os índices de refração dos diferentes meios (figura III.3.2).

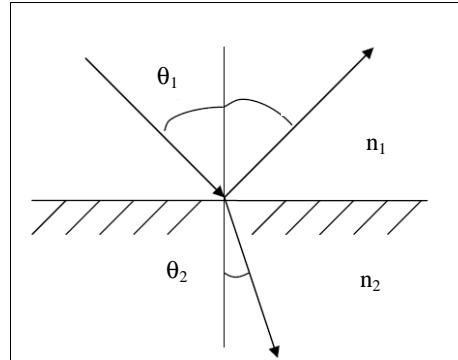


Figura III.3.2 – Representação esquemática dos ângulos de incidência, de reflexão e transmissão (adapt. Vernhes, 2008).

As propriedades ópticas do papel são prejudicadas quando se verificam os fenômenos de transmissão e de absorção da luz e melhoradas quando os raios de luz incidentes são refletidos ou refratados pelos materiais que constituem a folha de papel (Delgado, 1995).

A caracterização da superfície do papel é crucial para compreender a reflexão e a dispersão da luz que controlam o nível de brilho. Vários estudos sobre a relação entre a topografia e o brilho têm sido publicados verificando-se que o brilho é fortemente dependente da rugosidade superficial (Hallam *et al.*, 2009; Vernhes *et al.*, 2008; Bigerelle *et al.*, 2007; Caner e Farnood, 2006; Arney *et al.*, 2006; Patrikar, 2004; Chinga, 2004; Chinga *et al.*, 2004; Velho e Santos, 2004; Bliznyuk *et al.*, 2002; Velho e Santos, 2002; Santos *et al.*, 2002; Santos e Velho, 2002; Conceição *et al.*, 2002; Zhang *et al.*, 2001; Beland *et al.*, 2000; Alexandra-Katz e Barrera, 1998; Beland e Mattsson, 1997; Lipshitz *et al.*, 1990). Porém, a rugosidade não tem o mesmo efeito em todas as escalas. As medições em pequena escala são frequentemente associadas às propriedades ópticas do papel, como o brilho, enquanto as medições a uma escala maior (Bliznyuk *et al.*, 2002; Beland e Bennet, 2000; Lettieri *et al.*, 1993) são dedicadas à caracterização e homogeneidade da superfície (Patrikar, 2004). Portanto, a análise multiescala é necessária para separar a contribuição dos diferentes tipos de rugosidade.

As propriedades ópticas que geralmente se consideram quando se caracteriza um papel são as seguintes:

Grau de brancura - Factor de reflectância difusa no azul ($\lambda=457$ nm).

Opacidade - Resistência que um papel oferece ao ser atravessado pela luz. É função da luz transmitida. As fibras de celulose pura são transparentes, portanto a opacidade resulta

da absorção e da difusão da luz conforme esta passa nas interfaces: ar-fibra, ar-carga e fibra-carga.

Yellowness - Diferença entre a reflectância medida com o filtro azul ($\lambda = 457\text{nm}$) e a reflectância medida com o filtro amarelo ($\lambda = 570\text{nm}$).

Escala L.a.b. - Este sistema é derivado do sistema CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) sendo mais fácil de compreender e interpretar.

L representa a aproximação matemática da resposta negro/branco do olho humano, um branco perfeito tem um valor de **L** igual a 100 enquanto o negro absoluto tem um valor de 0. O valor positivo **a** indica uma tonalidade vermelha e um valor inferior a zero indica uma tonalidade verde; relativamente ao valor **b**, se este for positivo indica uma tonalidade amarela, se for negativo indica uma tonalidade azul (Scott e Abbott, 1995).

Coeficientes específicos de absorção (CEAL ou K) e dispersão (CEDL ou S) da luz - O coeficiente K depende fundamentalmente do comprimento de onda da luz absorvida, do índice de refração do material e da composição química dos componentes do meio em que a luz é absorvida. O coeficiente S aumenta com o índice de refração e depende fundamentalmente da estrutura do papel (Navas, 1974).

(K) - fracção da luz que é absorvida ao atravessar uma espessura infinitesimal do material difusor.

(S) - fracção da luz que é dispersa ao atravessar uma espessura infinitesimal do material difusor (Coma, 1982).

A dispersão da luz resulta da combinação de fenómenos físicos como a reflexão e a refração a que os raios luminosos são submetidos à medida que estes interagem com os vários elementos que constituem o papel (Delgado, 1995). Os factores que afectam a dispersão da luz não são apenas as fibras, os pigmentos ou outros componentes e os respectivos índices de refração e superfícies específicas, mas também a forma como estes se encontram dispersos (Robinson, 1976). A luz é dispersa sempre que passa de um material com um dado índice de refração para outro material com um índice de refração diferente. O número de interfaces na superfície de um papel revestido depende da dimensão e dos índices de refração das partículas que constituem o revestimento.

A capacidade de absorção depende directamente da distância que a luz percorre no material absorvente, mas o factor que afecta primordialmente esta característica é a composição química dos diferentes constituintes do papel. Como a celulose absorve uma pequena quantidade de luz, a sua capacidade de absorção é devida essencialmente aos aditivos, às cargas e aos pigmentos que constituem o papel.

Brilho - O brilho diz respeito à capacidade de uma superfície para dirigir a luz reflectida (Hunter e Harold, 1987). Existem seis tipos de brilho (Hunter, 1962), mas apenas alguns têm aplicação na indústria do papel. Neste estudo considerámos apenas o brilho especular que é a quantidade de luz reflectida especularmente pela superfície do papel.

A reflexão especular é a fracção de luz incidente que é reflectida pela superfície do objecto com um ângulo igual ao ângulo de incidência. Esta reflexão é função do índice de refração do objecto, do comprimento de onda da luz incidente e do ângulo de incidência.

O brilho inclui uma grande variedade de fenómenos que constituem as propriedades de reflexão da luz de uma superfície. Para materiais isotrópicos, homogéneos e superfícies opticamente lisas, que não demonstram reflectância difusa e são essencialmente *nonabsorbing*, a reflexão especular é regida apenas pelo índice de refração, o ângulo de incidência da luz e o estado de polarização da luz incidente. Para superfícies opticamente lisas (por exemplo, um espelho), a reflexão especular pode ser calculada a partir da teoria de Fresnel (Ariño *et al.*, 2005). No caso da superfície do papel, a sua natureza rugosa e a anisotropia da superfície trazem enormes dificuldades para modelar a reflexão especular.

A medição do brilho pode ser realizada a diferentes ângulos de incidência, mas o ângulo mais vulgarmente utilizado é 75° relativamente a um eixo perpendicular ao plano da folha. A luz especularmente reflectida aumenta com o aumento do ângulo de incidência e o ângulo de 75° foi seleccionado por representar o melhor compromisso para a maioria dos papéis. Para papéis não revestidos, os valores obtidos com este ângulo são por vezes reduzidos por isso é possível efectuar a medição a 85° e denominar esta propriedade por *sheen*.

O brilho do papel é uma característica que se pode descrever como sendo a propriedade da superfície, que do ponto de vista psicológico, está conotada com uma sensação de prazer. O brilho do papel determina a sua qualidade como suporte de impressão, tendo uma maior influência no brilho de impressão do que a própria absorção de tinta.

Os factores que alteram o brilho do papel revestido são a dimensão das partículas de pigmento, a sua morfologia, a sua orientação, o tipo e a quantidade de ligante ou do modificador reológico bem como o grau de cobertura do papel base. As partículas de pigmento de dimensão reduzida tendem a empacotar bem e a produzir uma superfície microrugosa com grande potencial para favorecer o brilho. Por outro lado, os ligantes sintéticos permitem um maior desenvolvimento do brilho do que os naturais.

A tabela III.3.1 apresenta alguns dados que confirmam a importância da morfologia das partículas de pigmento nas propriedades ópticas dos papéis revestidos.

Tabela III.3.1 – Influência da forma da partícula do pigmento nas características ópticas de um papel revestido (adapt. Linderstrøm-Lang, 1997).

| | 50% GCC 50% caulino | 80% PCC (grossoiro) 20% caulino | 80% PCC (fino) 20% caulino |
|-------------------------|------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|
| Grau de brancura (%) | 82,7 | 83,9 | 83,8 |
| Opacidade (%) | 92,4 | 92,0 | 92,1 |
| Brilho do papel (%) | 21 | 18 | 27 |
| Brilho de impressão (%) | 39 | 36 | 48 |

III.3.2. Resultados

Os resultados que seguidamente se apresentam pretendem cobrir um grande leque de situações e as correlações que se estabelecem tentam demonstrar o interesse da aplicação das várias técnicas na caracterização destes papéis revestidos. Os primeiros resultados apresentados dizem respeito ao brilho e referem-se a todos os papéis produzidos (tabelas II.4.5 e II.4.6). De seguida apresentam-se os resultados em que se correlaciona o brilho com a rugosidade e finalmente figuram os resultados da dispersão da luz.

III.3.2.1. Brilho

O brilho do papel constitui uma propriedade óptica de grande importância uma vez que exerce uma influência decisiva sobre as propriedades de impressão, em especial sobre o brilho de impressão e é função das microrugosidades do papel, traduzidas a diferentes escalas. A determinação do brilho é uma forma de avaliar a rugosidade de um papel de tal modo que é suficiente que exista microrugosidade para que o brilho sofra uma diminuição. Um papel brilhante tem uma elevada reflectância especular que resulta da combinação da microrugosidade e da rugosidade óptica do papel. A microrugosidade afecta o brilho porque provoca pequenas inclinações na superfície do papel que reflectem a luz em várias direcções. Uma distribuição estreita nas irregularidades da superfície dá origem a um papel de elevado brilho, enquanto uma ampla distribuição proporciona uma elevada reflectância difusa.

A diferença entre brilho do papel e brilho de impressão é designada por brilho de contraste e esta característica deve ser controlada sempre que a qualidade de impressão for um objectivo crítico.

Apenas a título de exemplo, a figura III.3.3 ilustra, de uma forma global, a relação que existe entre o brilho do papel e a rugosidade Bendtsen. Estes dados referem-se a um leque de vários papéis revestidos com PCC, GCC e caulino. Os papéis revestidos com GCC apresentam valores de brilho e de rugosidade Bendtsen situados entre os valores obtidos para os dois outros pigmentos o PCC (moído) e o caulino (K2). Este facto deve-se fundamentalmente ao hábito das diferentes partículas. As lamelares de caulinite, como já foi referido, têm capacidade para promover uma superfície mais lisa e, por isso, com maior brilho. Este leque de 49 papéis (PCC – 14, GCC – 21 e K – 14) foi produzido utilizando para cada teor de sólidos 7 formulações diferentes onde varia unicamente o modificador reológico ou a sua concentração.

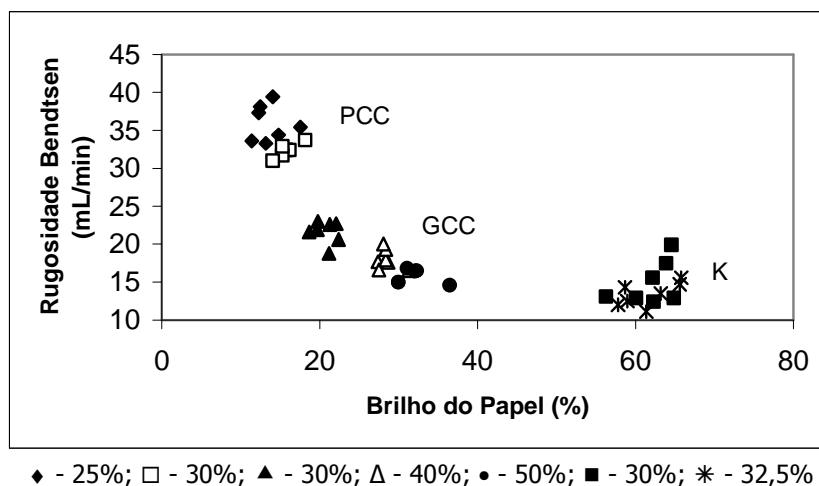


Figura III.3.3 – Brilho do Papel vs. Rugosidade Bendtsen.

No gráfico da figura anterior, as grandes diferenças devem-se claramente ao tipo de partículas presentes no revestimento mas podemos ainda concluir que o teor de sólidos das caldas tem alguma influência. De facto, para cada pigmento as suspensões mais concentradas produzem papéis que apresentam valores de brilho mais elevados. Isto ocorre porque a camada de revestimento é, provavelmente, mais compacta e uniforme fazendo uma melhor cobertura do papel base.

III.3.2.1.1. Papéis Revestidos com Carbonatos de Cálcio Natural, Precipitado e Misturas

Os resultados da figura III.3.4 mostram, na direcção longitudinal (DL) e na direcção transversal (DT), a clara superioridade dos papéis revestidos com carbonato de cálcio natural – GCC (G) em termos de brilho apesar da diferença de rugosidade não ser muito evidente. O parâmetro Ra (rugosidade média), na direcção longitudinal (DL), varia entre 0,52 μm para o papel G e 0,56 μm para o papel P revestido com PCC. O carbonato de cálcio natural tem partículas romboédricas com uma ampla distribuição granulométrica e de pequena dimensão, o que significa que, teoricamente, este pigmento tem as características ideais para transmitir brilho ao papel. A estrutura da camada de revestimento é muito fechada, verifica-se um excelente empacotamento das partículas, resultando daí uma superfície lisa que é facilmente calandrada.

O valor inferior de brilho do papel que os papéis revestidos com PCC apresentam deve-se ao facto deste pigmento ter partículas de forma irregular (escalenoédrica) com empacotamento mais difícil.

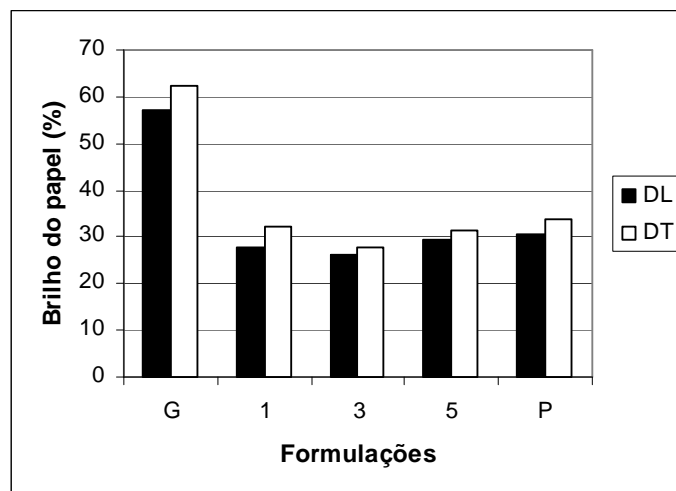


Figura III.3.4 – Relação entre o brilho do papel e as formulações das caldas de revestimento.

III.3.2.1.2. Papéis Revestidos com Carbonatos de Cálcio Natural e Precipitado

Quanto maior for o teor de sólidos, mais partículas existem na camada de revestimento e, portanto, mais fácil é a obtenção de valores superiores de brilho. Contudo, pigmentos diferentes comportam-se de modo diferente. Vejamos o caso de dois pigmentos, ambos

carbonatos de cálcio, um natural (GCC) e outro precipitado (PCC) em caldas com modificadores reológicos e teores de sólidos diferentes.

Os dados da figura III.3.5 mostram a variação do brilho em papéis revestidos com formulações que contêm PCC e GCC com vários modificadores reológicos. Esta figura representa a influência do tipo de CMC nas formulações e da concentração de pigmento sobre o brilho do papel revestido. Para os papéis revestidos com GCC, devido à capacidade que essas partículas têm para empacotar muito bem, a estrutura do revestimento torna-se muito compacta, especialmente para o teor de sólidos de 50%. Os ligantes têm mais dificuldade em migrar e, devido às forças de capilaridade durante a secagem, aqueles tendem a ficar concentrados na zona superior da camada de revestimento, melhorando assim o brilho do papel. Dentre todas, as misturas são as formulações menos vantajosas porque originam papéis volumosos. Para o GCC, a formulação com 0,2% CMC35 é a melhor, em especial, para um teor de sólidos de 50%. Para o PCC, as formulações sem CMC e com 0,1% de CMC35 são as melhores. Os valores de brilho dos papéis revestidos com GCC são mais inconstantes provando que este pigmento torna as caldas mais sensíveis à composição do que o PCC, facto que já foi verificado anteriormente.

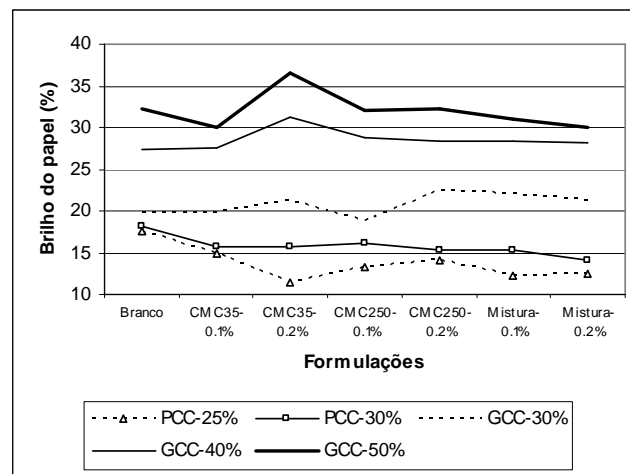


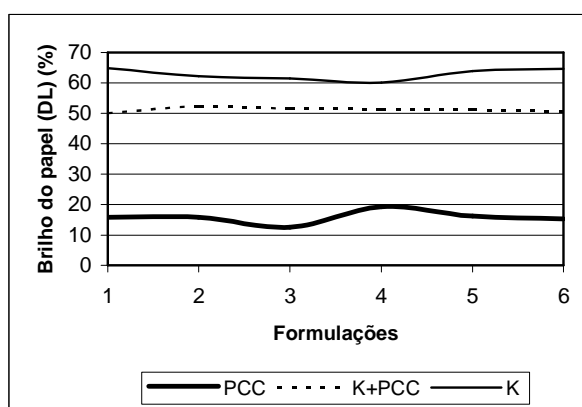
Figura III.3.5 – Relação entre o brilho dos papéis revestidos e formulações com PCC e GCC.

III.3.2.1.3. Papéis Revestidos com Carbonato de Cálcio Precipitado, Caulino e Mistura

Um processo recentemente desenvolvido é designado por multipigmentos e consiste na mistura de pigmentos com vista à obtenção de sinergias. O caso que se ilustra na figura III.3.6 refere-se à vantagem de utilização de PCC misturado com caulino (K+PCC).

O gráfico da figura III.3.6 mostra a variação do brilho de papéis revestidos com formulações que contêm PCC, caulino (K) e a mistura dos dois pigmentos com vários modificadores reológicos.

Uma das mais valias do caulino quando aplicado em revestimento refere-se à sua capacidade de originar um papel com elevado brilho. Poucos são os pigmentos que conseguem igualar o caulino; os dados apresentados na figura III.3.6 mostram essa dificuldade para os carbonatos de cálcio precipitados. A simples mistura daqueles pigmentos com caulino modifica radicalmente o cenário, resultados semelhantes foram obtidos em papéis revestidos com misturas de GCC com caulino (Yadav *et al.*, 2008). Com apenas 20% de participação na mistura, consegue-se obter um nível de brilho do papel bem superior ao obtido para papéis revestidos apenas com PCC (2,5x). Os dados mostram que os papéis revestidos com a mistura de pigmentos não conseguem alcançar o mesmo nível óptico, mas atingem 60-65% dos valores obtidos pelos papéis revestidos com o caulino, o que representa uma situação bastante interessante.



1-CMC35-0,1%; 2-CMC35-0,2%; 3-Mistura 0,1%; 4-Mistura-0,2%; 5-CMC250-0,1%;
6-CMC250-0,2%

Figura III.3.6 – Relação entre o brilho dos papéis revestidos e formulações com PCC e caulino (Conceição *et al.*, 2004b).

III.3.2.1.4. Papéis Revestidos com Carbonatos de Cálcio Precipitados

Os PCCs apresentam várias formas de partículas e os resultados que se apresentam na figura III.3.7 referem-se a papéis revestidos com formulações que contêm dois carbonatos de cálcio precipitados, um calcítico, com hábito escalenoédrico (PCC-E) e outro aragonítico, com hábito acicular (PCC-A). As caldas foram preparadas com dois modificadores reológicos diferentes (CMC250 e MHPC) e sem modificador reológico (Ref.). Para os papéis com PCC-E a CMC é mais eficaz do que a MHPC, mas o inverso ocorre relativamente aos papéis com o pigmento aragonítico - PCC-A. A explicação para este facto é difícil, porque o brilho é uma propriedade muito complexa, pois depende da reflectância do papel e esta depende das micro e macrorugosidades e é a conjugação destes parâmetros que influencia o brilho do papel.

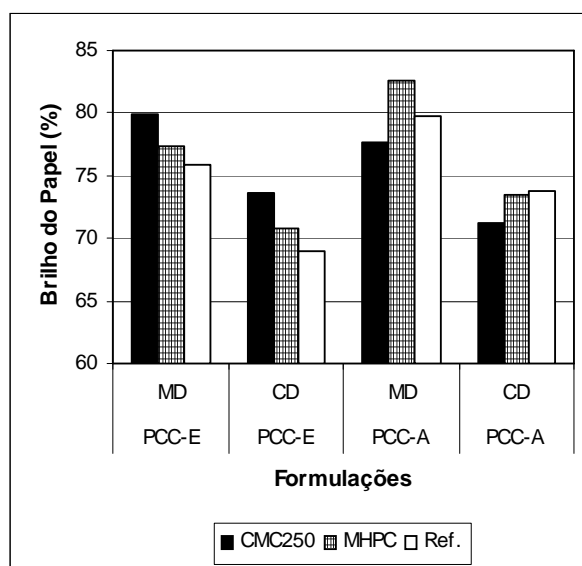


Figura III.3.7 – Relação entre o brilho dos papéis revestidos e formulações com PCC (Oliveira *et al.*, 2004).

III.3.2.1.5. Papéis Revestidos com Caulino

Os resultados que se apresentam de seguida referem-se a papéis revestidos com formulações que contêm caulino grosseiro (K4) como pigmento. O pigmento possui propriedades intrínsecas distintas das dos carbonatos de cálcio. Como será que os teores

em sólidos e os modificadores reológicos influenciam o brilho para estes pigmentos? As caldas foram preparadas com dois modificadores reológicos puros e numa mistura 50:50 (CMC35 e CMC250) e três níveis de teores de sólidos.

Os dados da figura III.3.8 mostram que o papel mais brilhante é aquele que é revestido com a calda que contém 35% de sólidos; entre as outras duas concentrações não existem diferenças significativas. Estes resultados são intrigantes, porque, como já foi referido anteriormente, o grau de alinhamento das partículas deveria ser mais acentuado, para as concentrações 30% e 40% de sólidos, embora por razões diferentes. As explicações para esta situação dever-se-ão procurar na reologia das caldas. De facto, as caldas com 40% de sólidos são bastante reoespessantes, o que contraria a vantagem que poderia advir do maior teor em sólidos. Concluímos, neste caso, que o nível de sólidos de 35% se encontra no ponto óptimo, com uma viscosidade de calda intermédia, advindo daí um brilho do papel bastante elevado.

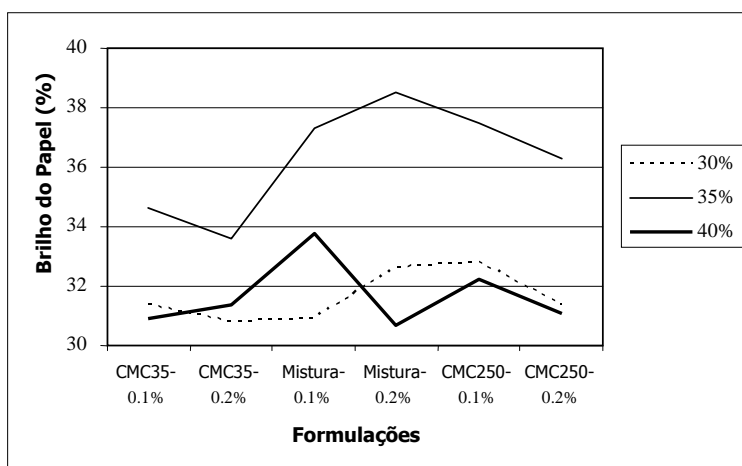


Figura III.3.8 – Relação entre o brilho dos papéis revestidos com caulino em formulações com diferentes composições (Conceição *et al.*, 2002).

A figura III.3.9 refere-se aos resultados obtidos em papéis revestidos com caulino fino (K2) e mostra a relação inversa que existe entre o volume de mercúrio intrudido e o índice SGI. Este é um parâmetro que considera o brilho do papel (*Sheet Gloss*) determinado nas duas direcções de fabrico do papel (MD e CD) e que pode ser representativo de toda a superfície do papel. A determinação do brilho é feita segundo as direcções longitudinal (DL) e transversal (DT) porque é condicionada pela anisotropia, o que torna difícil compará-la com outras propriedades em que este aspecto não tem

influência. Para eliminar este efeito determina-se, tal como se fez aquando da determinação do índice RZI, o índice SGI que é definido da seguinte forma:

$$SGI = [(Brilho \text{ de papel na direcção transversal})^2 + (Brilho \text{ de papel na direcção longitudinal})^2]^{1/2} \text{ assim } SGI = [(SG_{MD})^2 + (SG_{CD})^2]^{1/2}.$$

O gráfico da figura III.3.9 ilustra a diferença que existe entre os papéis revestidos com caldas de dois teores de sólidos diferentes para poros com diâmetros situados na gama dos 7 μm aos 15 μm . O papel revestido com a calda com maior teor de sólidos apresenta poros de menores dimensões mas a tendência é semelhante, à medida que diminui o volume dos poros aumenta o brilho do papel.

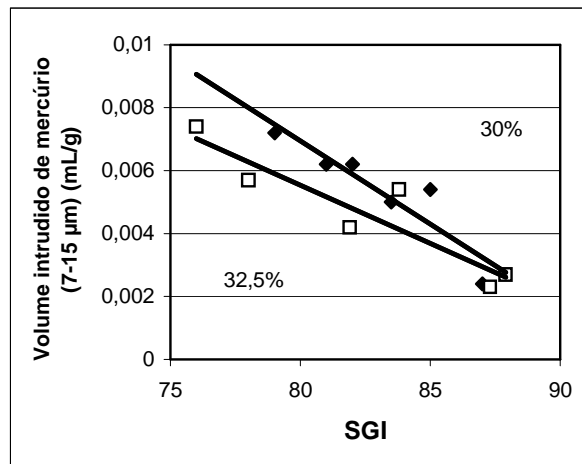


Figura III.3.9 – Relação entre SGI e porosidade superficial medida por porosimetria de intrusão de mercúrio (volume de mercúrio intrudido).

III.3.2.1.6. Papéis Revestidos com Aluminas Trihidratadas - Multicamada

Estes resultados referem-se a papéis revestidos com duas camadas. O objectivo desta dupla deposição reside numa tentativa de criar uma camada inferior capaz de cobrir mais eficazmente as irregularidades do papel base, e uma camada superior que seja responsável pelas características topográficas do papel. Mas este simples raciocínio é mais complexo do que se pode pensar à primeira vista porque existem, inevitavelmente, interacções entre as duas camadas de revestimento e porque não temos a garantia que a primeira camada tenha cumprido eficazmente a sua função de cobertura.

No gráfico da figura III.3.10 encontram-se representados os resultados de papéis, em que a camada superior foi obtida com caldas que continham PCC calcítico (PCC-E) ou PCC aragonítico (PCC-A), como pigmentos, e amido, como ligante.

O amido, como ligante, torna os papéis menos brilhantes do que os ligantes do tipo látex termoplástico e por isso os resultados aqui discutidos não são comparáveis com os anteriormente apresentados. Para conseguir um aumento do brilho destes papéis teria sido necessário usar um adjuvante lubrificante, mas como o objectivo deste estudo era apenas analisar a influência da concentração do amido, não houve essa preocupação.

Da observação da figura III.3.9 verifica-se que os valores do brilho do papel variam apenas entre 21% e 38% na direcção longitudinal e entre 24% e 38% na direcção transversal. A diferença é muito significativa entre os papéis revestidos com o amido diluído (d) e com o amido "tal qual" (tq) para os dois carbonatos (cerca de 10%), o que leva a concluir que a concentração do amido é mais importante do que propriamente o tipo de pigmento.

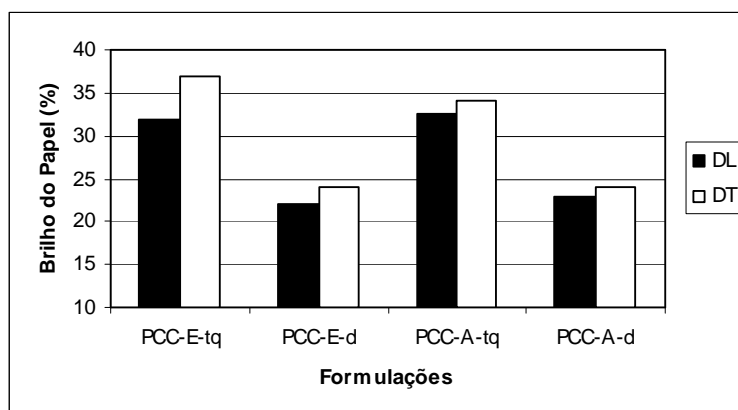


Figura III.3.10 – Relação entre o brilho dos papéis revestidos e formulações com diferentes composições (Rodrigues *et al.*, 2005).

As figuras III.3.11 e III.3.12 apresentam os resultados obtidos para papéis revestidos com duas camadas, sendo a camada superior de PCC-E (E) na figura III.3.10 e de PCC-A (A) na figura III.3.11. As camadas inferiores de alumina (ATH) (40, 60 ou 80) e o tipo de PCC influenciam muito menos os resultados do que a concentração do amido. Mais uma vez as grandes diferenças verificam-se quando se passa de caldas com amido concentrado (tq) para caldas com amido diluído (d).

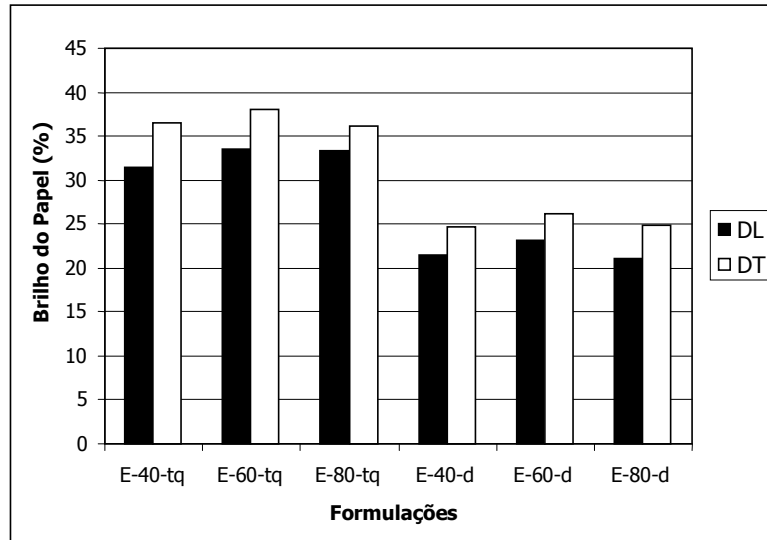


Figura III.3.11 – Relação entre o brilho dos papéis revestidos e as formulações com diferentes composições.

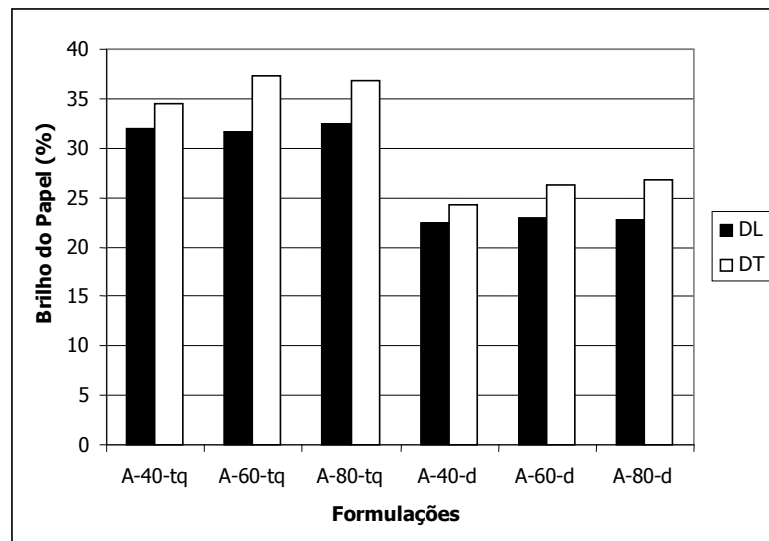


Figura III.3.12 – Relação entre o brilho dos papéis revestidos e as formulações com diferentes composições.

A influência do nível de concentração de amido é, como já foi referido, muito importante, verificando-se que quanto mais concentrado for o amido, melhor é o desempenho dos papéis em termos de brilho.

III.3.2.2. Brilho e Rugosidade

Encontram-se vários estudos sobre a relação que existe entre o brilho e a topografia da superfície do papel. Lipshitz *et al.* (1990) afirmaram que um papel com uma superfície de baixa rugosidade, em termos topográficos, pode apresentar um brilho reduzido, enquanto um papel brilhante pode ser muito heterogêneo, apresentando zonas com características topográficas muito diferentes. Já Zhang *et al.* (2001) concluíram que o brilho do papel é influenciado pela topografia macroscópica e microscópica e que estes parâmetros determinam o ângulo de reflexão do feixe luminoso que incide na superfície durante a medição do brilho.

III.3.2.2.1. Papéis Revestidos com Carbonatos de Cálcio Natural, Precipitado e Misturas

Os resultados da figura III.3.13 mostram um elevado valor de brilho para os papéis que foram revestidos com o carbonato de cálcio natural (G) devido ao facto das suas partículas serem muito finas e terem uma óptima capacidade de empacotamento. Este revestimento apresenta-se muito compacto e produz uma superfície com um valor de rugosidade R_z reduzido. Estranhamente, com as misturas de pigmentos - 1, 3 e 5 (GCC:PCC) não se verificam sinergias, os respectivos índices de empacotamento são elevados e os papéis revestidos apresentam valores de rugosidade acima dos valores obtidos para os papéis revestidos com os pigmentos puros. Estas duas características reflectem-se nos valores de brilho que são reduzidos. Assim, podemos concluir que nas misturas dos pigmentos GCC e PCC, o carbonato de cálcio precipitado exerce uma maior influência do que o pigmento natural. As partículas escalenoédricas são irregulares e originam uma superfície com elevada microrugosidade, o que tem como consequência uma redução no brilho do papel.

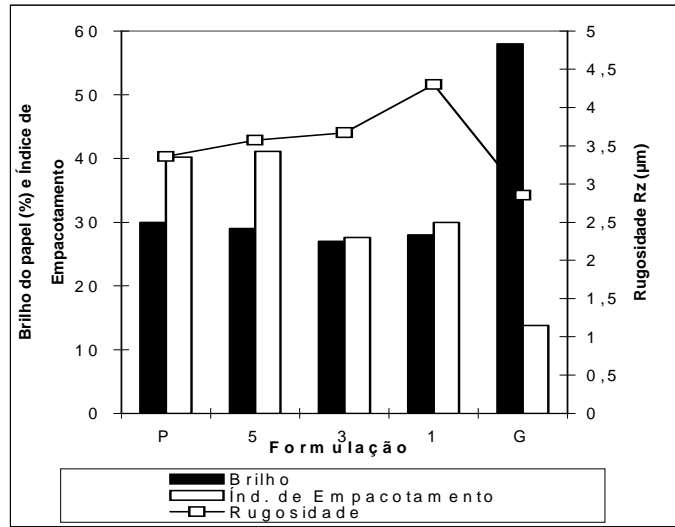


Figura III.3.13 – Brilho do papel em função do índice de empacotamento e da rugosidade Rz.

Os dados seleccionados para a figura III.3.14 mostram a relação que existe entre o brilho de contraste e o parâmetro de rugosidade Rz na direcção longitudinal para os mesmos papéis. Nos papéis revestidos com a mistura 1, o brilho de contraste deve-se a uma maior rugosidade; todas as restantes amostras apresentam valores de brilho de contraste reduzidos, apesar dos diferentes valores de brilho de impressão e de rugosidade. Para obter papéis revestidos com baixo valor de contraste podem ser adoptadas duas técnicas em função das exigências do produto ou do mercado: ou o revestimento é volumoso, rugoso, poroso e eficiente do ponto de vista óptico sendo mate, ou então é liso, fino, pouco poroso, menos eficiente opticamente, mas brilhante.

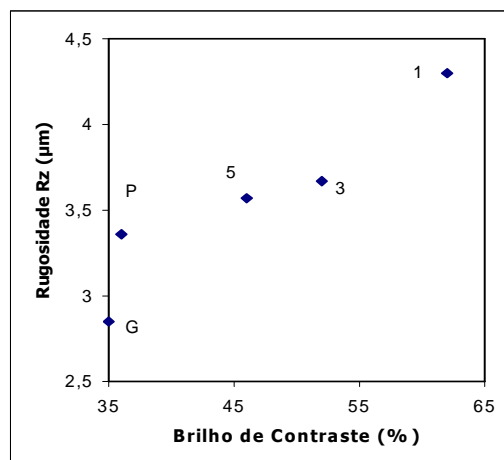


Figura III.3.14 – Brilho de contraste em função da rugosidade Rz na direcção longitudinal.

III.3.2.2.2. Papéis Revestidos com Caulino

Ainda para relacionar o brilho com a rugosidade, analisam-se os coeficientes de correlação (r^2) que figuram na tabela III.3.2 e que se referem a papéis revestidos com caulino fino (K2). Os resultados de correlação que constam na tabela foram determinados tendo em consideração os índices de rugosidade RZI e SRI e o índice SGI. Nesta tabela, verifica-se que as correlações são mais elevadas no caso do teor de sólidos de 32,5%, certamente porque a calda mais concentrada permitiu uma melhor cobertura das irregularidades do papel base e por consequência uma superfície mais lisa e brilhante.

Tabela III.3.2 – Coeficientes de correlação (r^2) entre SGI vs. SRI e RZI.

| Índices de Rugosidade | SRI | | RZI | |
|------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| Teores de sólidos das caldas | 30% | 32,5% | 30% | 32,5% |
| SGI | 0,6757 | 0,7467 | 0,6919 | 0,7826 |

No gráfico da figura III.3.15 apresenta-se a relação que existe entre o índice de microrugosidade SRI e o índice SGI. Verifica-se que à medida que aumenta a rugosidade, o brilho, como seria de esperar, diminui. De novo este efeito é mais notório para os papéis revestidos com as caldas mais concentradas.

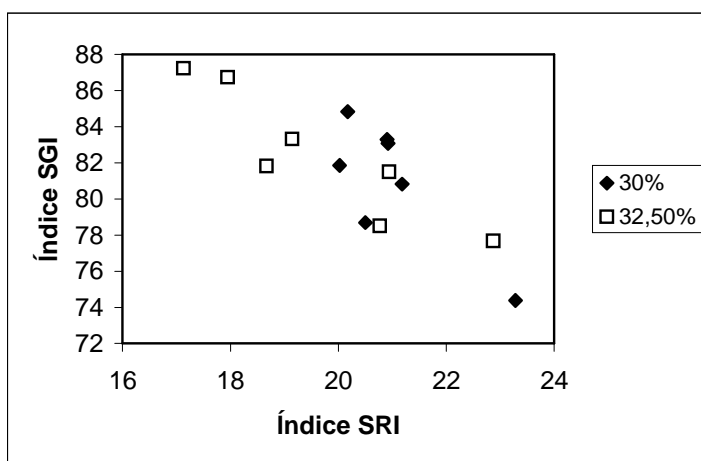


Figura III.3.15 – Relação entre o índice de rugosidade SRI e o índice de brilho SGI (Conceição *et al.*, 2004a).

III.3.2.2.3. Papéis Revestidos com Aluminas Trihidratadas – Multicamada.

Na figura III.3.16 encontra-se representada a relação entre o brilho do papel e a rugosidade Bendtsen para papéis revestidos com duas camadas. A camada superior é constituída por carbonatos de cálcio escalenoédrico (PCC-E) ou acicular (PCC-A), sendo que a *pré-couche* foi realizada com uma calda contendo alumina trihidratada. Para o mesmo nível de brilho de papel (entre 32-34%) podem seleccionar-se seis tipos diferentes de papéis, mas todos eles com amido tal qual. Apesar dos níveis de rugosidade Bendtsen dos papéis com amido diluído não diferirem muito dos que foram obtidos nos papéis revestidos com as caldas contendo amido tal qual, a diferença em termos de brilho de papel é bastante significativa.

A influência do nível de concentração de amido é relevante havendo diferenças significativas, na rugosidade dos papéis e nos níveis de brilho alcançado. O tipo de papel conseguido situa-se no segmento do papel mate, de baixo brilho, mas com um brilho de impressão muito elevado, como se poderá verificar na parte III.5 Propriedades de Imprimabilidade.

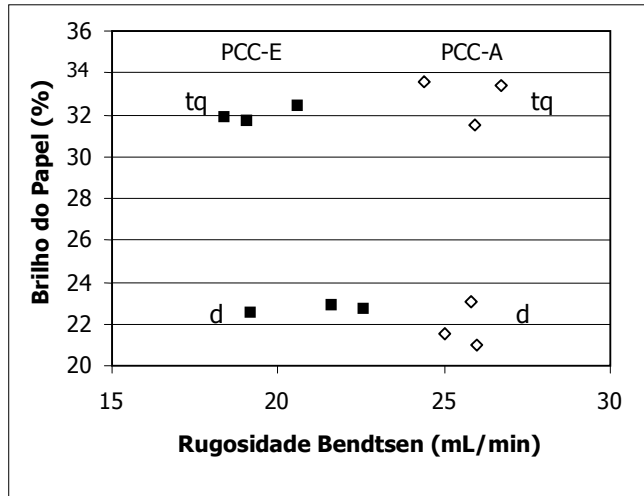


Figura III.3.16 – Relação entre a rugosidade Bendtsen e o brilho do papel.

III.3.2.3. Coeficiente Específico de Dispersão da Luz - CEDL

A dispersão da luz depende da porosidade do revestimento e especialmente dos microvazios que existem na estrutura. Assim as partículas de pigmento são importantes, em particular, quando formam aglomerados, porque os fenômenos de dispersão da luz resultam da distribuição dimensional das partículas e da sua superfície específica. Velho e Santos (2004) estudaram vários papéis revestidos com um carbonato de cálcio natural – GCC e um carbonato de cálcio precipitado - PCC e verificaram que a capacidade óptica da camada de revestimento depende dos poros com diâmetro situado entre 0,1 e 1 μm (figura III.1.3).

No gráfico da figura III.1.3 verifica-se que os poros que diferenciam realmente os papéis revestidos são os que têm um diâmetro situado entre 0,1 e 1 μm e que o papel revestido com PCC se destaca, de uma forma positiva, dos outros. A capacidade óptica dos papéis vai portanto depender dos poros com diâmetro nesta gama.

III.3.2.3.1. Papéis Revestidos com Carbonatos de Cálcio Natural, Precipitado e Misturas

Os resultados das figuras III.3.17, III.3.18, III.3.19, III.3.20 e III.3.21 referem-se a papéis revestidos com caldas que contêm como pigmentos GCC (G), PCC (P) e as três formulações 1, 3 e 5.

A figura III.3.17 mostra a influência da dimensão dos poros do papel revestido, nos resultados de CEDL, assim como a interferência da calandragem sobre o volume de intrusão de mercúrio, nos poros com diâmetro inferior a 1 μm , e sobre os resultados da dispersão da luz nesses papéis. A dispersão da luz é fortemente influenciada pelos poros de pequena dimensão, de acordo com a teoria de Mie tal como já foi referido. Para algumas formulações a calandragem não se pode encarar como uma clara vantagem apesar da diminuição que provoca na dimensão dos vazios que existem na estrutura dos revestimentos. Para os revestimentos com PCC puro (P) e com a mistura 5 – onde o PCC é dominante, a diminuição muito significativa no volume de intrusão, entre o 1º e o 2º nível, não se reflecte, tão fortemente, nos resultados de CEDL, o que leva a concluir que, para além da dimensão dos poros, existem outros factores importantes que influenciam a dispersão da luz. Esses factores são a área dos poros e a sua dimensão média, para além da sua distribuição dimensional.

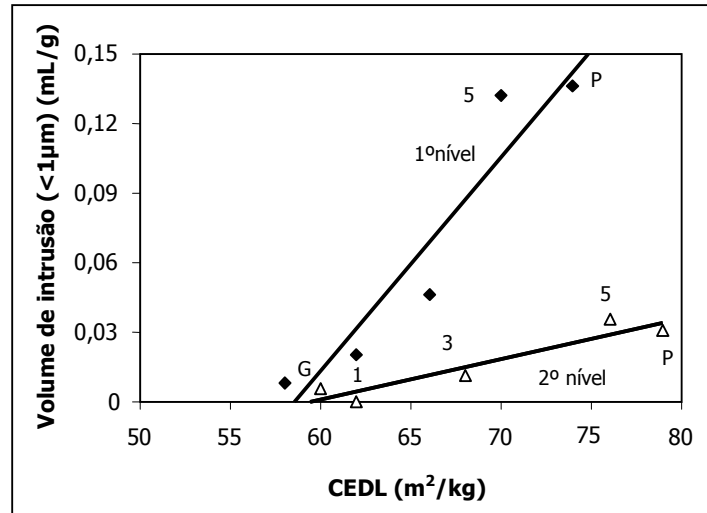


Figura III.3.17 – Volume de intrusão de mercúrio em poros com diâmetro médio <1µm versus CEDL em função do nível de calandragem (Santos *et al.*, 2002).

As formulações G e 1 são pouco sensíveis à calandragem porque já apresentam uma estrutura muito fechada devido à forma romboédrica das partículas de GCC que existem em maior quantidade nas caldas.

Para avaliar a influência do diâmetro médio dos poros na dispersão da luz para os papéis analisados anteriormente determinou-se o índice *steepness*, considerando que o diâmetro médio dos poros do papel pode ser determinado recorrendo à curva cumulativa de intrusão. Esta curva, para diâmetros inferiores a 1 µm, é similar a uma curva cumulativa da dimensão das partículas; assim, o índice *steepness* que é muito usual para definir a distribuição da dimensão das partículas, pode também ser aplicado à curva cumulativa do diâmetro dos poros. Neste caso o índice *steepness* (IS) é definido da seguinte forma:

$$IS = (d_{80} - d_{20}) / d_{50}$$

onde d_{80} é o diâmetro esférico equivalente, em µm, a 80% da curva cumulativa, d_{20} é o diâmetro esférico equivalente, em µm, a 20% da curva cumulativa e d_{50} é a dimensão média dos poros, em µm, a 50% da curva cumulativa. Quanto maior o valor de IS, mais ampla é a distribuição do tamanho dos poros.

Na figura III.3.18, observa-se a relação entre o CEDL e o índice *steepness* para os mesmos níveis de calandragem e papéis da figura III.3.15. Para ambos os níveis de calandragem, a dispersão da luz varia proporcionalmente com o diâmetro médio dos poros; provavelmente existirá um limite a partir do qual o diâmetro é demasiado elevado ou demasiado reduzido para uma boa eficiência óptica.

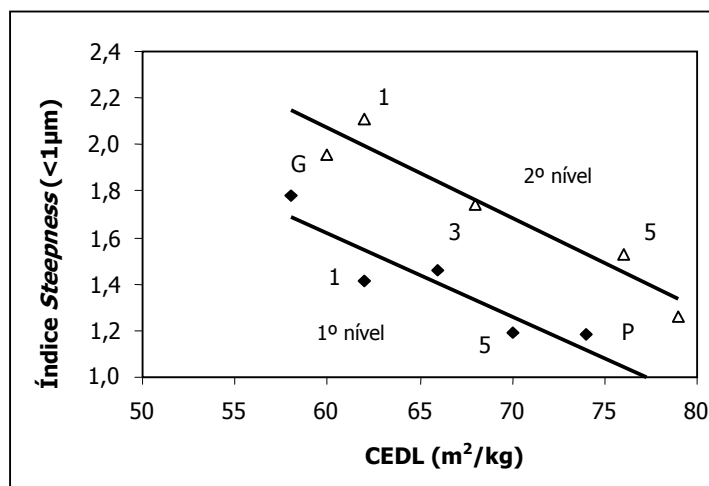


Figura III.3.18 – Índice *steepness* (poros $<1\mu\text{m}$) versus CEDL para 2 níveis de calandragem (Santos *et al.*, 2002).

Os papéis G, 1 e 3, e mais notoriamente o 1, apresentam um aumento significativo no índice *steepness*, quando se passa do primeiro nível de calandragem para o segundo, mas que não se reflecte na dispersão da luz. Já os papéis onde o carbonato de cálcio precipitado é dominante na composição da calda, revelam para pequenos aumentos de índice *steepness*, aumentos consideráveis de CEDL. Esta observação leva-nos a concluir, mais uma vez, que os poros de menor diâmetro são os que mais influenciam a dispersão da luz.

Da observação das figuras III.3.17 e III.3.18 pode concluir-se que o efeito da calandragem na diminuição do volume de intrusão e no aumento do índice *steepness* causa uma reorganização na distribuição do diâmetro dos poros que, se for limitada, pode levar a um efectivo aumento na dispersão da luz como acontece nos papéis revestidos com o PCC e a formulação 5. A estrutura compressível das partículas de PCC mostra reagir de uma forma muito eficiente à calandragem, porque parece actuar como amortecedor, permitindo que os poros se tornem mais pequenos (finos), mas com uma distribuição de diâmetros similar. Os papéis G e 1, onde predomina o GCC, e o papel 3, apesar de apresentarem um volume de intrusão e um diâmetro médio dos poros mais reduzidos, como foram revestidos com partículas que facilmente compactam sob o efeito da calandra, exibem uma ampla distribuição do diâmetros dos poros. Esta distribuição alargada do diâmetro dos poros reflecte-se numa diminuição da eficiência óptica porque o diâmetro dos poros se afasta do valor óptimo para uma boa dispersão da luz.

Na figura III.3.19, considerou-se o volume dos poros do revestimento como sendo o volume dos poros dos papéis revestidos, na gama 0,1-1 μm , menos o volume dos poros do papel base na mesma gama e calandrado nas mesmas condições. Apesar desta determinação não ser exacta, foi usada por Donigan *et al.* (1997) e permitiu obter resultados interessantes. A relação entre o volume dos poros da camada de revestimento e o CEDL demonstra novamente que a presença de PCC, como pigmento, melhora a dispersão da luz devido, provavelmente, ao elevado número de poros com dimensão situada entre 0,1 e 1 μm . Esta figura ilustra a relação que existe entre a variação de uma propriedade óptica crítica – coeficiente específico de dispersão da luz (CEDL) – para papéis revestidos e o volume dos poros da camada de revestimento desses papéis. Esta relação é extremamente importante porque permite prever a possibilidade de otimizar as propriedades ópticas, tais como o grau de brancura e a opacidade, que são fortemente influenciadas pela dispersão da luz de um papel revestido, ajustando a formulação da calda de revestimento. Este ajuste deverá ter como objectivo o controlo do volume dos poros da camada de revestimento. A evolução do CEDL no gráfico da figura seguinte mostra a grande importância que tem a forma da partícula nesta propriedade e a influência dos poros existentes no interior dos pigmentos. A mistura dos dois pigmentos resultou perfeitamente havendo um aumento linear da dispersão da luz à medida que aumenta o teor de PCC na calda de revestimento. Se considerarmos os revestimentos como dispersões de microvazios podemos encarar os vazios como as espécies que provocam o espalhamento da radiação e observar que o seu tamanho e o seu número determinam a eficiência da dispersão da luz (Alince e Lepoutre, 1980).

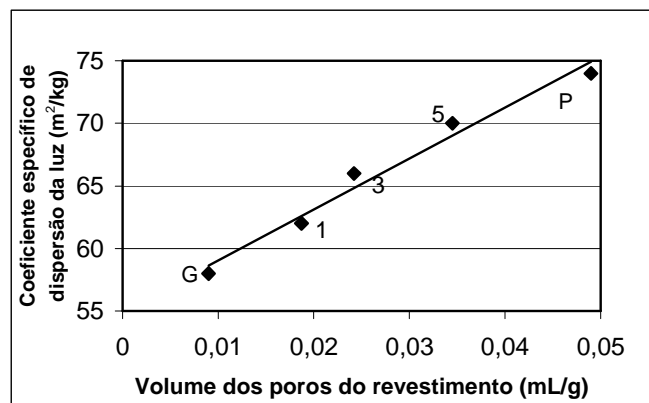


Figura III.3.19 – Variação do coeficiente específico de dispersão da luz com o volume dos poros do revestimento.

A figura III.3.20, para além dos resultados já comentados do CEDL, apresenta os resultados de absorção de óleo e da superfície específica dos pigmentos puros e das misturas, que confirmam que o comportamento óptico dos revestimentos depende das características estruturais dos pigmentos e consequentemente da estrutura da camada de revestimento. Os valores da absorção de óleo diminuem à medida que aumenta o teor de GCC na mistura, por este pigmento apresentar uma estrutura muito mais fechada, enquanto a superfície específica tem um comportamento oposto.

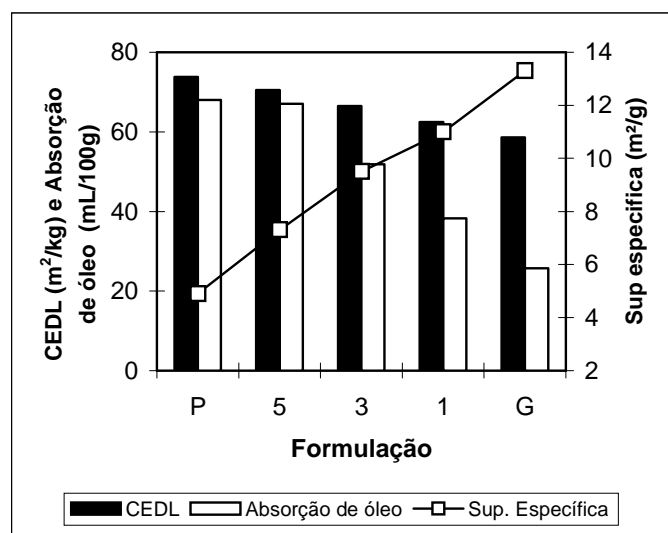


Figura III.3.20 – Variação do CEDL, da absorção de óleo e da superfície específica com a formulação de revestimento.

III.3.2.3.2. Papéis Revestidos com Carbonatos de Cálcio Natural e Precipitado

Com o objectivo de estudar a influência dos modificadores reológicos na dimensão dos poros e consequentemente na dispersão da luz estudaram-se papéis revestidos com GCC e PCC utilizando duas carboximetilceluloses (CMC35 e CMC250) de massas moleculares diferentes. As formulações foram obtidas aplicando os modificadores reológicos, puros e em misturas - 50:50, com dois teores diferentes e em caldas com vários teores de sólidos. Os resultados apresentam-se nas figuras III.3.21 e III.3.22.

A figura III.3.21 mostra a relação que existe entre o CEDL dos papéis revestidos com GCC em caldas com modificadores reológicos e com teores de sólidos de 30, 40 e 50%. Neste gráfico, observa-se que, de uma forma geral, os papéis revestidos com as caldas de teores de sólidos mais elevados apresentam uma menor capacidade para dispersar a luz,

provavelmente, devido a uma estrutura mais densa da *couche*. Verifica-se ainda que as caldas com CMC35 (nas duas concentrações) proporcionam papéis com maior CEDL do que as caldas com a CMC250. As caldas em que foram utilizados os dois modificadores reológicos em mistura 50:50 proporcionam papéis intermédios, em termos de dispersão da luz, como seria de esperar.

Para o PCC (figura III.3.22) o comportamento é o oposto; com caldas mais concentradas, os papéis resultam mais eficientes em termos ópticos. Esta situação explica-se pelo facto das partículas de PCC serem escalenoédricas e formarem aglomerados porosos. Quanto maior for o número de partículas na camada de revestimento mais numerosos serão os microvazios e melhor será o desempenho óptico.

Da observação destes dois gráficos conclui-se ainda que as formulações com GCC são muito mais sensíveis ao tipo de modificador reológico utilizado do que as formulações que contêm PCC. Esta diferença deve-se, possivelmente, às interferências que existem entre as partículas de pigmento e os polímeros, que são mais significativas para o GCC do que para o PCC, mais uma vez, devido à forma das partículas.

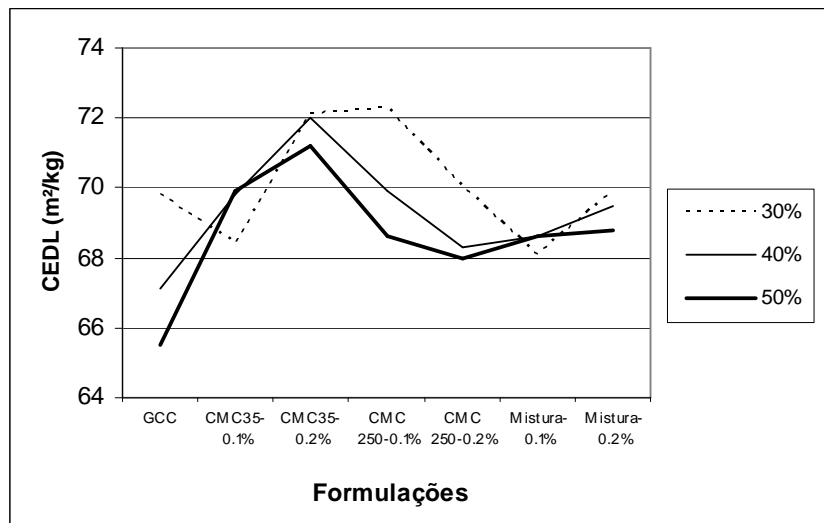


Figura III.3.21 – Variação do CEDL com a formulação de revestimento – GCC.

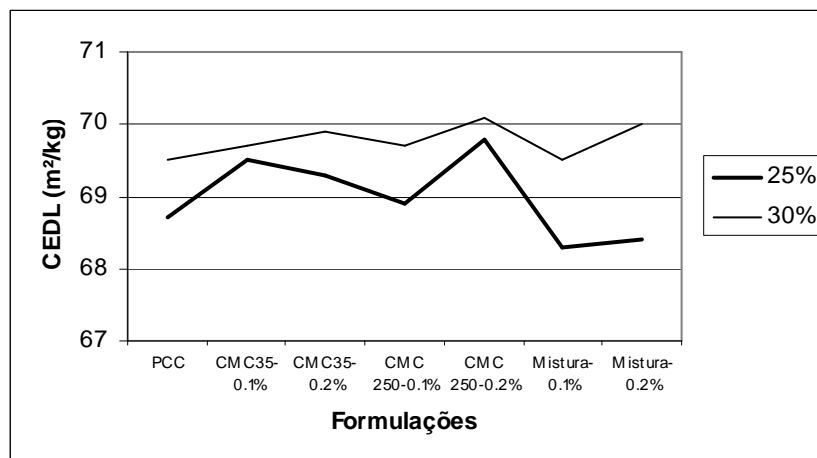


Figura III.3.22 – Variação do CEDL com a formulação de revestimento – PCC.

III.3.2.3.3. Papéis Revestidos com Caulino

É geralmente aceite que um aumento na concentração de pigmento numa calda se reflecte numa camada de revestimento mais densa, com menos poros para dispersar a luz. Mas como se verificou na figura III.3.22 esta situação nem sempre acontece; os resultados que se apresentam no gráfico da figura III.3.23 foram obtidos da análise de papéis revestidos com caulino grosseiro (K4) e vêm, novamente, confirmar isso. Estes papéis foram revestidos com caldas com teores de sólidos de 30, 35 e 40% e utilizando CMC35 e CMC250, como modificadores reológicos. Para os papéis revestidos com caulino, tal como para os papéis com PCC, a calda com menor concentração de sólidos origina papéis muito melhores em termos de dispersão da luz.

Na figura III.3.23, a grande diferença em termos de dispersão da luz entre os papéis revestidos com a calda contendo 35% de sólidos e os outros significa que estes terão, provavelmente, uma concentração de microvazios, com pequenas dimensões, próxima do que é proposto pela teoria de Mie e que deve ser responsável por permitir uma maior dispersão da luz.

O papel *couché* com a calda a 30% tem uma espessura reduzida, provavelmente devido ao elevado grau de liberdade das partículas de caulinite para formar um arranjo que deixa poucos microvazios e que se torna insuficiente em termos de dispersão da luz. Por outro lado, as propriedades viscoelásticas, mais acentuadas, das caldas com 40% de sólidos levarão as partículas a alinhar-se umas com as outras no processo de revestimento, formando menos microvazios e reduzindo a eficiência óptica.

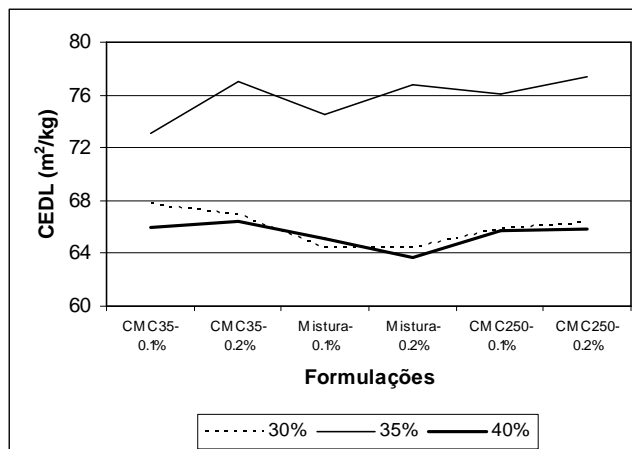


Figura III.3.23 – Variação do CEDL com a formulação de revestimento – Caulino (Conceição *et al.*, 2002).

Para confirmar a importância dos poros do revestimento no CEDL apresentam-se, nas figuras III.3.24 e III.3.25 os resultados obtidos para papéis revestidos com caulino grosso (K4) e caulino fino (K2) respectivamente. O gráfico da figura III.3.24 refere-se aos papéis revestidos com a calda a 35% onde se verifica a evolução que ocorre no CEDL quando a concentração do modificador reológico passa de 0,1% a 0,2%. Para cada formulação, entre as concentrações 0,1% e 0,2%, existem correlações positivas, porém mais fortes no caso da CMC35 do que no caso da CMC250, o coeficiente de dispersão da luz tende a convergir para cerca de 79 m²/kg à medida que a concentração em CMC aumenta. Conclui-se que para se conseguir uma melhor dispersão da luz os papéis revestidos deverão apresentar poros de pequenas dimensões.

No gráfico da figura III.3.25 os diferentes pontos correspondem às várias formulações com a CMC35, a CMC250 e a mistura das duas (50:50). Estes resultados são semelhantes aos que foram obtidos nos papéis revestidos com PCC, a calda mais concentrada origina o papel que apresenta maior coeficiente de dispersão da luz contrariando a tendência geral.

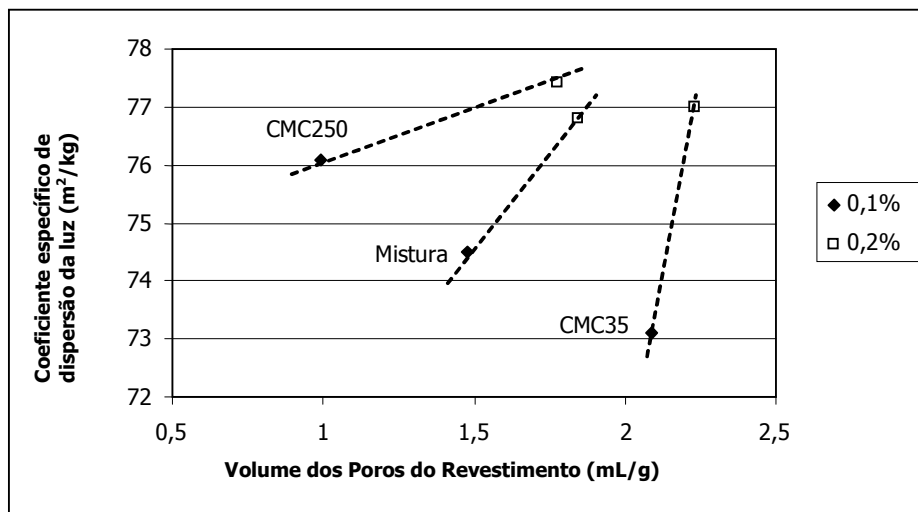


Figura III.3.24 – Relação entre o coeficiente específico de dispersão da luz e o volume dos poros do revestimento com diâmetro inferior a 1µm (Conceição *et al.*, 2002).

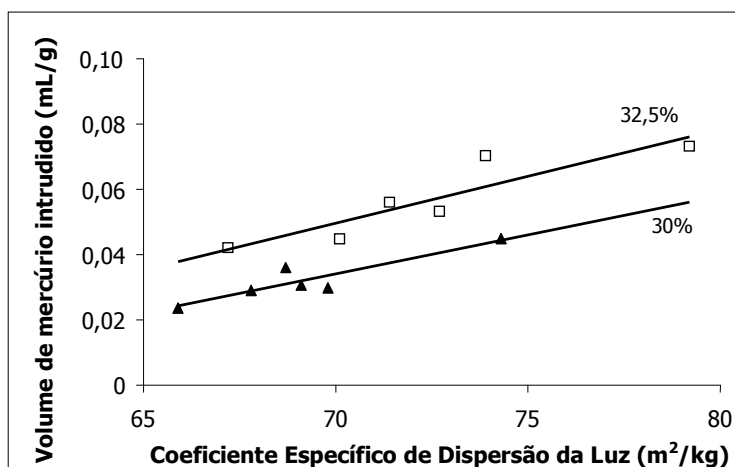
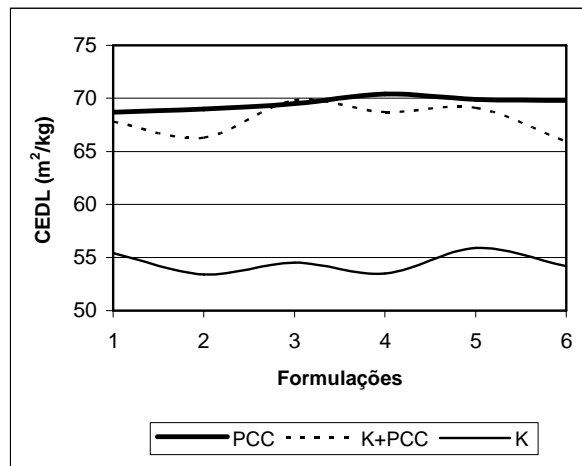


Figura III.3.25 – Coeficiente específico de dispersão da luz vs. volume de mercúrio intrudido.

III.3.2.3.4. Papéis Revestidos com Carbonato de Cálcio Precipitado, Caulino e Mistura

Para alargar o estudo da variação do coeficiente específico de dispersão da luz foram analisados papéis revestidos com formulações que contêm PCC (PCC), caulino (K2) e a mistura PCC80:K20 (K+PCC) com os dois modificadores reológicos anteriormente usados. Os dados da figura III.3.26 permitem realçar o facto da mistura K+PCC conseguir produzir um papel revestido que mantém praticamente intacto o excelente

comportamento óptico inerente ao carbonato de cálcio precipitado para todas as formulações.



1-CMC35-0,1%; 2-CMC35-0,2%; 3-Mistura 0,1%; 4-Mistura-0,2%; 5-CMC250-0,1%; 6-CMC250-0,2%

Figura III.3.26 – Variação do CEDL em função das formulações de revestimento (Conceição *et al.*, 2004b).

Uma variável que pode influenciar a dispersão da luz é a espessura do revestimento. Esta pode ser analisada, para os papéis PCC, K e K+PCC, através dos dados apresentados na figura III.3.27. A correlação positiva entre estas duas propriedades seria esperada uma vez que a dispersão depende dos vazios existentes no revestimento. Mas é interessante verificar que, com uma redução de espessura do revestimento em cerca de 40%, se consegue obter um papel onde a dispersão da luz diminuiu apenas 10%. Este facto é bastante importante uma vez que traduz a capacidade das partículas lamelares de caulinite se orientarem no plano XY do papel, devido às suas reduzidas dimensões e provocarem um novo rearranjo na distribuição dos poros da estrutura do revestimento, eficiente em termos de CEDL.

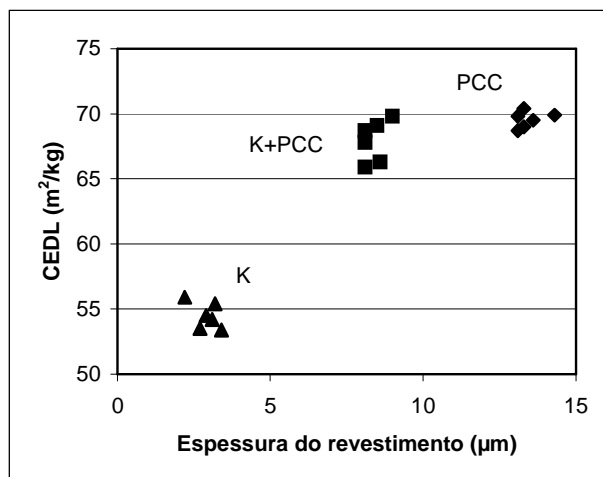


Figura III.3.27 – Relação entre a espessura do revestimento e o coeficiente de dispersão da luz (Conceição *et al.*, 2004b).

III.3.2.3.5. Papéis Revestidos com Carbonatos de Cálcio Precipitados

De forma a concluir o estudo do CEDL, analisaram-se papéis revestidos com formulações que contêm dois carbonatos de cálcio precipitados, um calcítico com hábito escalenoédrico (PCC-E) outro aragonítico com hábito acicular (PCC-A). As caldas foram preparadas com dois modificadores reológicos diferentes (CMC250 e MHPC) e os resultados apresentam-se nas figuras III.3.28 e III.3.29.

A espessura do revestimento reflecte, geralmente, a forma como as partículas de pigmento estão dispostas. Uma camada volumosa de revestimento é quase sempre responsável por um maior espalhamento da luz, efeito que é muito importante para a opacidade do papel. Os resultados das figuras III.3.25 e III.3.26 mostram precisamente este pressuposto. O papel revestido com PCC-A é opticamente mais eficiente do que o papel revestido com o PCC-E, porque as dificuldades de empacotamento das partículas aciculares influenciam os poros que se formam. Como as partículas de PCC-A são finas, o revestimento tem, provavelmente, poros muito pequenos e em grande número, o que origina papéis mais opacos do que os revestidos com PCC-E. Quanto aos modificadores reológicos, a MHPC é mais eficaz que a CMC250, especialmente para os papéis com PCC-E. De facto, para papéis revestidos com PCC-A o MHPC produz papéis menos espessos do que a CMC250, mas com maior CEDL, presumivelmente, devido a uma distribuição dimensional dos poros mais restrita, como já foi referido.

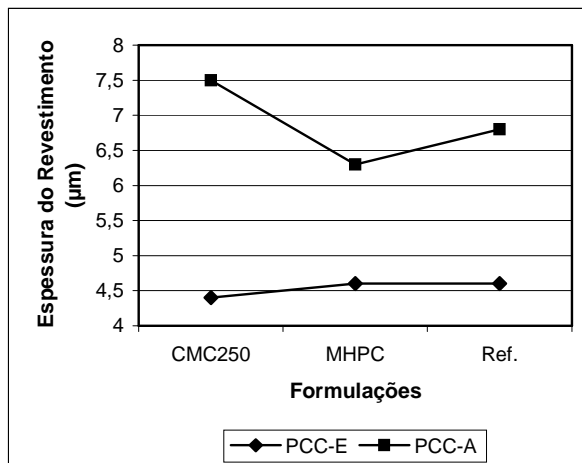


Figura III.3.28 – Influência dos modificadores reológicos na espessura do revestimento (adapt. Oliveira *et al.*, 2004).

No que respeita aos papéis revestidos com o pigmento PCC-C, a diferença em termos de espessura do revestimento entre os papéis com CMC250 e com MHPC é limitada, o que não explica a grande diferença na dispersão da luz. Possivelmente, as partículas de MHPC influenciam o empacotamento de uma forma diferente da CMC250, diminuindo a distribuição dimensional dos poros e, portanto, permitindo o espalhamento da luz de uma forma mais eficaz (Oliveira *et al.*, 2004).

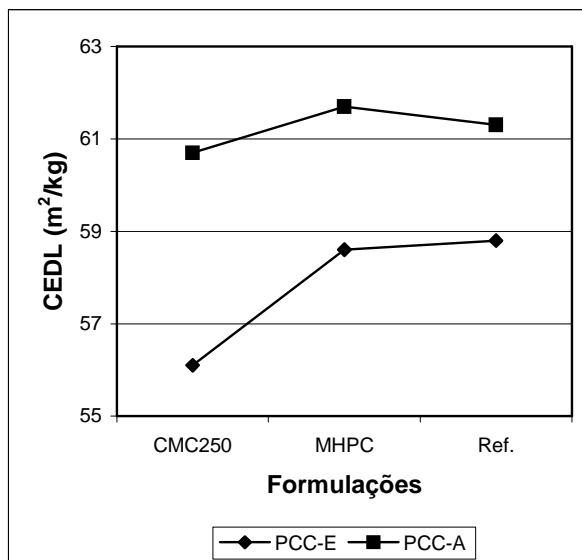


Figura III.3.29 – Influência dos modificadores reológicos na dispersão da luz (adapt. Oliveira *et al.*, 2004).

III.3.3. Conclusões

Os resultados apresentados mostram quanto é difícil encontrar uma formulação que satisfaça as exigências em termos de propriedades estruturais e ópticas.

O brilho é uma propriedade extremamente complexa porque depende da microrugosidade e da macrorugosidade e apesar da existência de vários parâmetros para avaliar a rugosidade e quantificar as irregularidades da superfície do papel, a interpretação do brilho do papel permanece complicada e constitui ainda matéria de muito estudo. O índice de rugosidade SEM (SRI) provou ser útil na caracterização da superfície do papel porque reflecte a microrugosidade, as características dos poros superficiais e correlaciona-se bem com o brilho do papel.

A mistura de caulino com carbonato de cálcio precipitado de hábito escalenoédrico, na proporção de 20/80, constitui, claramente, uma boa solução para a produção de papéis revestidos, sempre que o carbonato de cálcio seja o pigmento dominante. É interessante verificar como, com apenas 20% de participação na calda de revestimento, é possível conseguir-se ganhos reais ao nível das propriedades estruturais e ópticas. Estas vantagens são fruto da natureza lamelar das partículas de caulinite bem como da dimensão das suas partículas. Nos papéis revestidos com caulino (K4), os que foram obtidos com uma calda com teor de sólidos de 35% apresentam vantagens relativamente aos outros (30% e 40%) nomeadamente em relação ao CEDL e ao brilho do papel.

Em relação às formulações que utilizaram PCC, GCC e a mistura dos dois, verifica-se que aos papéis revestidos com PCC se encontram associados bons resultados de dispersão da luz, enquanto que nos revestidos com GCC o brilho do papel é a propriedade beneficiada, bem como as propriedades de impressão que analisaremos mais adiante (brilho de impressão – figura III.5.10, índice de penetração de tinta – figura III.5.12). De todas as formulações a que parece apresentar um melhor compromisso é a 1 (GCC75%:PCC25%).

Os papéis revestidos com duas camadas e com amido como ligante podem ser considerados papéis de baixo brilho (mates) e verificam-se diferenças bem visíveis entre os que foram revestidos com PCC-E e os outros revestidos com PCC-A. Conclui-se que o PCC-E confere características superiores ao nível da rugosidade o que naturalmente se reflecte ao nível das propriedades ópticas, nomeadamente no brilho. Quanto aos três graus de qualidade de ATH, apesar de possuírem diferenças na distribuição dimensional das partículas nenhum deles se destaca dos restantes, concluindo-se que existem outros

factores em jogo para além da granulometria e que a *pré-couche* não influencia as propriedades ópticas dos papéis.

Em relação ao comportamento dos modificadores reológicos nas propriedades ópticas dos papéis não podemos concluir que existe superioridade por parte de algum deles. As interacções existentes entre as partículas dos pigmentos e as dos modificadores são tão complexas que se torna muito difícil eleger um deles como o melhor. As formulações que apresentam os resultados menos interessantes no coeficiente específico de dispersão da luz podem ser as mais vantajosas para o brilho dependendo do tipo de pigmento utilizado e do teor de sólidos da calda de revestimento. Por exemplo, a CMC250 revelou-se uma fraca opção, em termos de CEDL, para os revestimentos com PCC-E e PCC-A apesar de aumentar a espessura do revestimento criando microvazios que deveriam favorecer a dispersão da luz. A concentração do modificador também influencia as propriedades dos papéis. Geralmente, a calda com mais modificador (0,2%) tem uma tendência para originar papéis com melhores resultados. Esta tendência é mais visível nas formulações com CMC35, seguidamente nas formulações com a mistura dos dois modificadores e finalmente nas formulações com CMC250.

III.3.4. Referências Bibliográficas

Alexandra-Katz, R. e Barrera, R.G., (1998), Surface Correlation Effect on Gloss, *Journal Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 36: 1321-1334.

Alince, B. e Lepoutre, P., (1980), Light Scattering and Coating Porosity, *Pulp & Paper Canada*, 81(10): 116-117.

Ariño, I., Kleist, U., Mattsson, L. e Rigdahl, M., (2005), On the Relation between Surface Texture and Gloss of Injection-molded Pigmented Plastics, *Polymer Engineering Science*, 45: 1343-1356.

Arney, J.S., Ye, L., Wible, J. e Oswald, T., (2006), Analysis of Paper Gloss, *Journal Pulp Paper Science*, 32: 19-23.

Béland, M-C. e Bennet, J., (2000), Effect of Local Microroughness on the Gloss Uniformity of Printed Paper Surfaces, *Applied Optics*, 39: 2719-2726.

Béland, M-C. e Mattsson, L., (1997), Optical Print Quality of Coated Papers, *Journal Pulp Paper Science*, 23: 493-498.

Béland, M-C., Lindberg, S. e Johansson, P-Å., (2000), Optical Measurement and Perception of Gloss Quality of Printed Matte-coated Paper, *Journal Pulp Paper Science*, 26(3): 120-123.

Bigerelle, M., Gautier, A. e Lost, A., (2007), Roughness Characteristic Length Scales of Micromachined Surfaces: A Multi-scale Modeling, *Sensor and Actuators B*, 126: 126-137.

Bliznyuk, V., Assender, H. e Porfyrakis, K., (2002), How Surface Topography Relates to Material's Properties, *Materials Science and Engineering B*, 297: 973-976.

Caner, E. e Farnood, R., (2006), Effect of the Coating Formulation on the Gloss Properties of Coated Papers, *Proc. 13th International Printing & Graphic Arts Conference*, Cincinnati - EUA, 18 p.

Chinga, G., (2004), Detailed Characterization of Paper Surface Structure for Gloss Assessment, *Journal Pulp Paper Science*, 30: 222-227.

Chinga, G., Stoen, T. e Gregersen, Ø.W., (2004), On the Roughening Effect of Laboratory Heatset Offset Printing on SC and LWC Paper Surfaces, *Journal Pulp Paper Science*, 30: 307-311.

Coma, F.A., (1982), Influencia de Parametros de la Fabricacion del Papel en sus Caracteristicas Fisico-mecanicas y su Relacion con el Arrancado en la Impresion Offset, Esc. Téc. Superior de Ingenieros Industriales de Terrassa - Universidade de Barcelona, Barcelona - Espanha, Tese de Doutoramento.

Conceição, S., Santos, N.F. e Velho, J., (2004a), Análise de Superfície de Papéis Revestidos Através da Microscopia Electrónica de Varrimento, *Proc. Congreso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel CIADICYP2004*, Córdoba - Espanha, pp 331-334.

Conceição, S., Santos, N.F., Ferreira, J.M.F. e Velho, J., (2004b), Caulino como Extensor de PCC em Papéis Revestidos, *Proc. Congreso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel CIADICYP2004*, Córdoba - Espanha, pp 322-325.

Conceição, S., Santos, N.F., Velho, J. e Ferreira, J.M.F., (2002), The Influence of Pigment Particle Properties on Coating Structure and Surface Characteristics, *Proc. CD Congreso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel CIADICYP2002*, Campinas - Brasil, 12 p.

- Delgado, H., (1995), Potencialidades de Carbonatos de Cálcio Portugueses para Aplicação como Carga no Papel, Universidade de Aveiro, Aveiro - Portugal, Tese de Doutoramento.
- Donigan, D.W., Ishley, J.N. e Wise, K.J., (1997), Coating Pore Structure and Offset Printed Gloss, *Tappi Journal*, 80(5): 163-172.
- Hallam, B.T., Hiorns, A.G. e Vukusic, P., (2009), Developing Optical Efficiency through Optimized Coating Structure: Biomimetics Inspiration from White Beetles, *Applied Optics*, 48(17): 3243-3249.
- Hunter, R.S. e Harold, R.W., (1987), The Measurement of Appearance, 2ª Ed., WileyBlackwell.
- Hunter, R.S., (1962), Measurements of the Appearance of Paper, *Tappi Journal*, 45(9): 203A -209A.
- Lettieri, T.R., Marx, E., Song, J. e Vorburger, T.V., (1993), Light Scattering from Glossy Coatings on Paper, *Applied Optics*, 30: 4439-4447.
- Linderstrøm-Lang, S., (1997), PCC for Enhancement of Paper Properties, *Proc. Pira International Conference*, Manchester - Reino Unido.
- Lipshitz, H., Bridger, M. e Derman, G., (1990), On the Relationships between Topography and Gloss, *Tappi Journal*, 73(10): 237-245.
- Navas, A.N., (1974), Los Pigmentos de Estucado: Propriedades Ópticas em Cargas para el Papel - Pigmentos para Estucado, Esc. Téc. Superior de Ingenieros Industriales de Terrassa - Universidade de Barcelona, Barcelona - Espanha.
- Oliveira, P., Conceição, S., Santos, N.F., Velho, J. e Ferreira, P., (2004), The Influence of Rheological Modifiers on Coated Papers: A Comparison between CMC and MHPC, *Proc. Congreso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel CIADICYP2004*, Córdoba - Espanha, pp 354-359.
- Patrikar, R.M., (2004), Modeling and Simulation of Surface Roughness, *Applied Surface Science*, 228: 213-220.
- Robinson, J.V., (1976), Optical Properties of Paper as Affected by Wet-end Chemistry, *Tappi Journal*, 59(2): 77-82.
- Rodrigues, S., Santos, N.F. e Velho, J., (2005), Production de Papiers Mats avec Alumine en Deux Couches, *La Papeterie*, 271: 109-115.

Santos, N.F. e Velho, J., (2002), Coating Structure with Calcium Carbonate Pigments and its Influence on Paper and Print Gloss, *Proc. 88th Annual Meeting PAPTAC*, Montréal - Canadá, pp 93-96.

Santos, N.F., Kholkin, A. e Velho, J., (2002), The Influence of Coating Topography and Structure on Sheet Gloss and Light Scattering, *Proc. CD Congreso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel CIADICYP2002*, Campinas - Brasil, 12 p.

Scott, W.E. e Abbott, J.C., (1995), *Properties of Paper - An Introduction*, 2ª Ed., Tappi Press, Atlanta - EUA.

Velho, J. e Santos, N.F., (2004), Coating Structure with Calcium Carbonate Pigments and its Influence on Paper and Print Gloss, *Pulp & Paper Canada*, 105(9): 216-219.

Velho, J., Santos, N.F., (2002), Influencia de las Mezclas de Carbonatos de Cálcicos en las Propiedades Finales del Papel Estucado, *El Papel*, 95: 44-49.

Vernhes, P., (2008), Relevant Paper Properties for Digital Printing, Institut Polytechnique de Grenoble, Grenoble - França, Tese de Doutorado.

Vernhes, P., Bloch, J.F., Blayo, A. e Pineaux, B., (2008), Gloss Optical Elementary Representative Surface, *Applied Optics*, 47(29): 5429-5435.

Yadav, S.K., Singh, S.P. e Prasad, K.D., (2008), Effect of Increased Proportion of Ultra Fine Ground Calcium Carbonate in Coatings Pigments on Surface, Optical and Printing Properties, *Indian Pulp & Paper Technical Association (IPPTA) Journal*, 20(2): 95-99.

Zhang, Z.R., Wygant, R.W., e Lyons, A.V., (2001), A Fundamental Approach to Understand the Relationship between Top Coat Structure and Paper Performance, *Tappi Journal*, 84(3): 1-23.

III.4. Propriedades Químicas da Superfície

III.4.1. Introdução

A estrutura da superfície do papel é fundamental para os processos e a qualidade de impressão, pelo que têm sido realizados vários estudos e desenvolvidas muitas técnicas para a caracterização da superfície do papel. Parâmetros como a porosidade, a

rugosidade ou a composição química da superfície do papel, podem influenciar profundamente fenómenos como o espalhamento, a penetração e a secagem das tintas, e propriedades, como a densidade óptica ou a definição da impressão, o que é especialmente crítico em processos que envolvam fluidos de baixa viscosidade como acontece na impressão a jacto de tinta (Moutinho *et al.*, 2004; Hladnik, 2003; Oliver *et al.*, 2001).

No papel de impressão e escrita revestido, o controlo das características superficiais do papel, não apenas do ponto de vista da topografia, mas também do ponto de vista das propriedades químicas, é mais importante ainda para garantir uma boa qualidade de impressão. A medição dos ângulos de contacto tem vindo a assumir uma posição de destaque nesta caracterização, uma vez que esta técnica permite obter informação relativamente à hidrofília e à energia de superfície. Devido à natureza da medição, a topografia da superfície do papel tem alguma influência nos resultados obtidos. Neste âmbito, foram desenvolvidos trabalhos que tinham como objectivo relacionar os resultados dos ângulos de contacto com a perfilometria óptica e corrigi-los aplicando a correcção de Wenzel (Wenzel, 1936). Contudo, verificou-se que a influência é pouco significativa e que a interpretação dos resultados conduz a conclusões semelhantes, quer se contabilize, ou não, o efeito da topografia da superfície do papel (Ferreira *et al.*, 2008). A determinação do ângulo de contacto depende de vários factores relacionados com a estrutura do papel, como já foi referido, mas também das características dos líquidos utilizados para as determinações. Sobre este tema existem vários estudos, no entanto continua a existir muita matéria para estudar e explicar (Ferreira *et al.*, 2008; Long *et al.*, 2005; Swain e Lipowsky, 1998; Kwok *et al.*, 1998). A influência da textura da superfície no ângulo de contacto é reconhecida e já foram realizados vários estudos sobre este assunto (Moutinho *et al.*, 2007; Santos e Velho, 2007; Moutinho *et al.*, 2006; Marmur, 2006; Bico *et al.*, 2002; Swain e Lipowsky, 1998; Ström *et al.*, 1993; Owens e Wendt, 1969; Cassie e Baxter, 1944; Wenzel, 1936).

III.4.2. Impressão a Jacto de Tinta

A impressão a jacto de tinta é um processo de impressão directa, em que a informação digital a imprimir é convertida num fluxo de gotas de tinta projectadas por um injectores, de modo a produzir uma imagem visível no suporte. Neste processo de impressão existem duas variantes principais: a impressão com fluxo contínuo, onde existe um injectores que

liberta um fluxo contínuo de gotas de tinta carregadas selectivamente, sujeitas a um campo electrostático que as direcciona para o papel; a impressão *drop-on-demand* (DOD), onde todas as gotas de tinta produzidas são direccionadas para o papel. A formação das gotas é, geralmente, controlada por um sinal térmico, através da ebulição da tinta. Em alternativa, as gotas podem ser produzidas por métodos piezoeléctricos (Thompson, 2004).

Na impressão a jacto de tinta, a interacção entre o papel e a tinta é controlada pelos mecanismos de molha, espalhamento e absorção. Antes da tinta penetrar no papel existe um pequeno período de tempo (*wetting delay*) em que, devido à hidrofobicidade da superfície do papel, a gota de tinta fica à superfície. Durante este período dá-se a molha do papel com a tinta que não está a ser absorvida. Em simultâneo ocorre outro fenómeno, a evaporação do solvente da tinta, que depende essencialmente da composição da tinta e das condições ambientais (temperatura e humidade). Durante este *wetting delay*, as gotas que se encontram na superfície do papel podem ser atingidas por outras gotas, ou podem ligar-se a gotas adjacentes e assim originar impressões de menor qualidade. Após este pequeno período de tempo, inicia-se a penetração da gota de tinta na estrutura do papel, através de fenómenos de capilaridade (Breda, 2001). Por este motivo, a determinação do ângulo de contacto nos papéis de impressão e escrita assume um papel primordial.

Neste tipo de impressão, as tintas utilizadas são essencialmente de base aquosa; assim, a química da superfície do papel que vai receber as gotas de tinta é muito importante, uma vez que os fenómenos de hidrofília e hidrofobia têm aqui um papel fundamental. Uma superfície do papel demasiado hidrofílica pode ser prejudicial em termos de qualidade de impressão, se a tinta for igualmente hidrofílica. Neste caso, a demasiada afinidade química entre elas pode fazer com que a tinta se espalhe demasiado, diminuindo a densidade de impressão e a qualidade dos limites dos caracteres. Para se prever o comportamento, de um determinado papel revestido, à impressão a jacto de tinta, é extremamente útil a aplicação da técnica da medição do ângulo de contacto e dos vários parâmetros químicos e físicos que são conjuntamente avaliados. Com a medição do ângulo de contacto obtém-se informação bastante precisa da química da superfície do papel, permitindo avaliar o carácter mais ou menos hidrofílico da superfície, a eficiência da formulação de revestimento e também a dinâmica de penetração das tintas de impressão.

III.4.3. Ângulo de Contacto

O ângulo de contacto define-se como o ângulo formado pela superfície do sólido, neste caso o papel, e a tangente à superfície do líquido (figura III.4.1). Considera-se que um líquido molha totalmente a superfície do sólido se o ângulo de contacto for nulo: $\cos\Phi=1$ (figura III.4.2). Para que a superfície de um sólido seja molhada por um líquido é necessário que a tensão superficial do líquido seja inferior à energia de superfície do sólido.

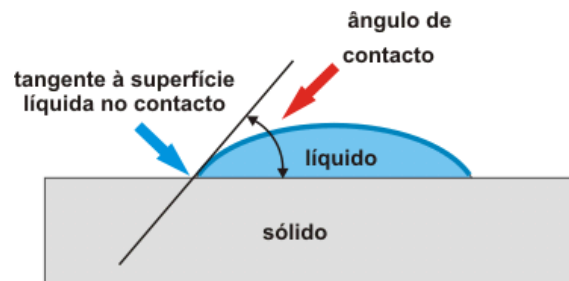


Figura III.4.1 – Esquema do ângulo de contacto.

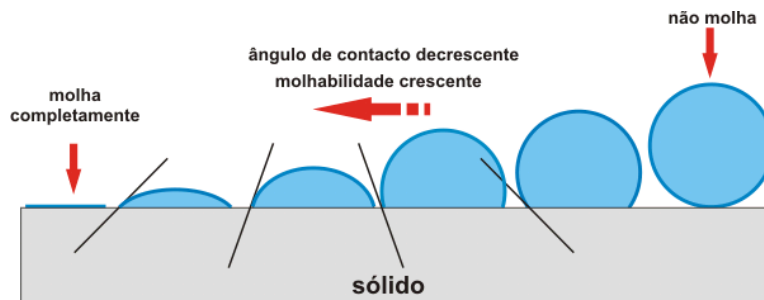


Figura III.4.2 – Esquema do processo de molha de um sólido por um líquido.

No processo de molha (figura III.4.3) existem três forças a actuar: a tensão interfacial sólido-líquido, γ_{12} , a tensão superficial do líquido, γ_1 , e a tensão interfacial sólido-vapor ou energia de superfície do sólido, γ_2 , que se relacionam de acordo com a equação de Young da seguinte forma:

$$\gamma_2 = \gamma_{12} + \gamma_1 \cos\alpha$$

sendo α o ângulo de contacto.

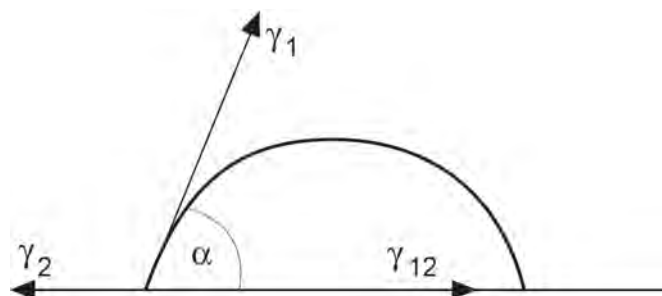


Figura III.4.3 – Equilíbrio entre uma gota de líquido e a superfície de um sólido (Oittinen e Saarelma, 1998).

III.4.4. Energia de Superfície

Para a determinação das energias de superfície dos papéis revestidos, foram efectuadas medições dos ângulos de contacto entre as folhas de papel e um conjunto de quatro solventes de teste, com tensões superficiais conhecidas. Para determinar as energias de superfície existem vários métodos: Zisman; Owens, Wendt, Rabel e Kaelble; Foekes; Wu; e Schultz, entre outros. Neste estudo, as energias de superfície dos diversos papéis foram calculadas a partir dos valores do ângulo de contacto com os diversos líquidos de teste, usando o método OWRK, desenvolvido por Owens e Wendt (Owens e Wendt, 1969), juntamente com Kaelble e Uy (Kaelble e Uy, 1970) e já detalhadamente apresentado num trabalho anterior (Oliveira *et al.*, 2004). Este método aplica-se a 90-95% dos casos, e está implementado no *software* do equipamento OCA20 da Dataphysics Instruments que foi utilizado no presente trabalho. Estas determinações realizam-se com base em medições do ângulo de contacto da gota séssil.

O método OWRK considera que a tensão interfacial é função das interacções dispersiva e polar. Deste modo, as tensões de superfície do líquido (σ_l) e do sólido (σ_s) são dadas pelas seguintes expressões:

$$\sigma_l = \sigma_l^d + \sigma_l^p$$

$$\sigma_s = \sigma_s^d + \sigma_s^p$$

onde σ_l^d e σ_s^d representam as componentes dispersivas, enquanto σ_l^p e σ_s^p representam as componentes polares (Preston *et al.*, 2002; Ström *et al.*, 1993).

Para se proceder ao cálculo da energia total de superfície devem ser conhecidos os correspondentes valores dos ângulos de contacto com líquidos diferentes (pelo menos dois) em que se conhecem os respectivos valores das componentes dispersiva e polar.

Colocando num gráfico os valores das expressões $(1+\cos\theta)/2 \cdot (\sigma_1/(\sigma_1^d)^{0,5})$ versus $(\sigma_1^p/\sigma_1^d)^{0,5}$, as componentes σ_s^p e σ_s^d podem ser calculadas através do declive e da intersecção com o eixo vertical, respectivamente.

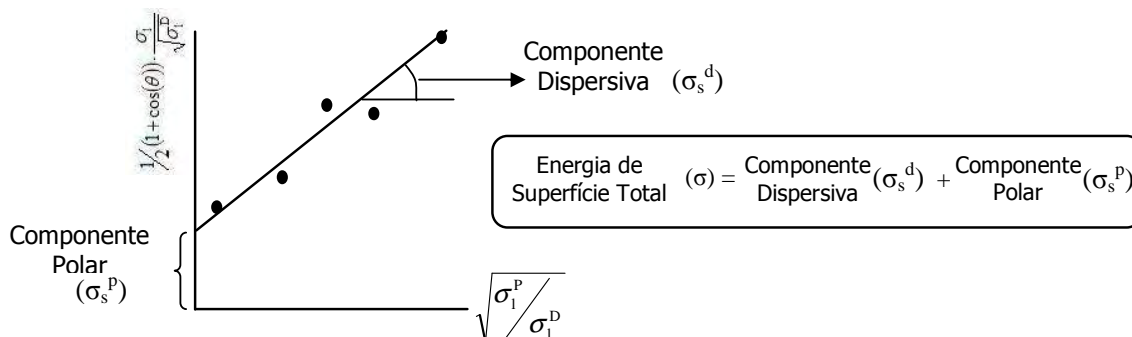


Figura III.4.4 – Esquema para o cálculo da energia de superfície (adapt. Oliveira *et al.*, 2004).

III.4.5. Resultados

Pretende-se avaliar as características químicas da superfície dos papéis revestidos, com o objectivo de prever o seu comportamento em termos de qualidade de impressão a jacto de tinta. O estudo incidiu na influência do tipo de modificador reológico e sua concentração na calda de revestimento sobre as características químicas da superfície de papéis revestidos com caulino e carbonatos de cálcio precipitados.

III.4.5.1. Papéis Revestidos com Caulino

Analisaram-se oito tipos de papéis revestidos com caulino fino (K2) que apresenta características hidrofílicas.

Para a determinação das energias de superfície, foi determinado o ângulo de contacto estático entre as folhas de papel revestido e um conjunto de cinco solventes de teste (água, etilenoglicol, formamida, propilenoglicol e uma mistura etilenoglicol:água (50:50 m/m)). As energias de superfície dos líquidos e as correspondentes componentes polares e dispersivas foram calculadas num estudo anterior (Moutinho *et al.*, 2004), usando o

método da gota pendente (Briggs *et al.*, 1989) e encontram-se indicadas na tabela III.4.1.

Tabela III.4.1 – Valores das energias de superfície dos líquidos seleccionados (mN/m)

| Líquido | Energia de superfície | Componente dispersiva | Componente polar |
|--------------------|-----------------------|-----------------------|------------------|
| Água | 72,78 ± 0,08 | 24,73 ± 0,12 | 48,05 ± 0,14 |
| Etilenoglicol:água | 57,70 ± 0,06 | 39,10 ± 0,05 | 28,50 ± 0,08 |
| Etilenoglicol | 48,28 ± 0,04 | 30,93 ± 0,07 | 17,35 ± 0,08 |
| Formamida | 58,13 ± 0,05 | 32,28 ± 0,07 | 25,85 ± 0,09 |
| Propilenoglicol | 35,40 ± 0,10 | 26,40 ± 0,20 | 9,00 ± 0,20 |

O ângulo de contacto foi medido no equipamento OCA20 da Data Physics Instruments, usando o método da gota séssil (Briggs *et al.*, 1989). A imagem da gota (para um tempo inferior a 3 s) foi captada por uma câmara CCD e o ângulo foi calculado após ajuste do contorno da gota a uma elipse.

Além da determinação dos ângulos de contacto estáticos, realizada com o objectivo de calcular as energias de superfície, avaliou-se também a evolução no tempo do ângulo de contacto com a água e ainda a evolução do volume e do diâmetro da gota, de modo a estimar-se a dinâmica da adesão, da penetração e do espalhamento de tintas de impressão de base aquosa. Uma vez que em impressões a jacto de tinta a deposição da tinta no papel se processa num tempo muito curto e a secagem é imediata, os parâmetros atrás referidos foram quantificados nos primeiros 1,9 s e 4,8 s após libertação da gota de água.

Com os valores do volume e do diâmetro da gota ao fim destes tempos calcularam-se os coeficientes de absorção e de espalhamento, dados por:

$$\text{Coeficiente Absorção (\%)} = \frac{V_i - V_f}{V_i}$$

$$\text{Coeficiente Espalhamento (\%)} = \frac{D_i - D_f}{D_i}$$

onde V_i e D_i são respectivamente o volume e o diâmetro inicial da gota e V_f e D_f o volume e o diâmetro da gota ao fim de 1,9 s, ou ao fim de 4,8 s.

A fim de avaliar a qualidade da impressão a jacto de tinta nos papéis revestidos, uma máscara específica, com áreas nas cores preto, cian, amarelo, magenta, verde, azul e vermelho foi impressa em cada um deles usando uma impressora Epson Stylus Photo-R800®. Os resultados da qualidade de impressão serão apresentados no ponto III.5. Propriedades de Imprimabilidade.

III.4.5.1.1. Energia de Superfície

Na tabela III.4.2 encontram-se indicados os valores da energia de superfície dos papéis revestidos, obtidos por medição do ângulo de contacto estático. Embora não se detectem, entre os vários papéis, diferenças significativas na energia total, verifica-se que o aumento no teor de sólidos de 30% para 32,5%, ainda que moderado, faz aumentar significativamente a componente polar da energia de superfície do papel, e portanto o seu carácter hidrofílico.

No que diz respeito à influência dos modificadores reológicos nas características químicas da superfície do papel, constata-se que, de um modo geral, ao modificador de maior massa molecular (CMC250) corresponde a energia de superfície com menor contribuição da componente polar e, conseqüentemente, a superfície com um carácter menos hidrofílico. Este facto está associado ao maior comprimento das suas cadeias poliméricas, quando comparado com o modificador CMC35, as quais tornarão mais inacessíveis os grupos polares à superfície do papel. Por esta razão também, o aumento da concentração de CMC250 de 0,1% para 0,2% diminui a componente polar da energia de superfície, passando-se o oposto com o modificador de menor massa molecular, CMC35 (Velho *et al.*, 2006).

Tabela III.4.2 – Resultados de energia de superfície a partir do ângulo de contacto estático (mN/m) (Velho *et al.*, 2006).

| Teor de sólidos | Modificador reológico | | Energia total | Componente dispersiva | Componente polar | Polar/total (%) |
|-----------------|-----------------------|------|---------------|-----------------------|------------------|-----------------|
| 30,0% | CMC35 | 0,1% | 28,92 ± 0,65 | 22,62 ± 0,87 | 6,30 ± 0,97 | 21,8 ± 0,69 |
| | | 0,2% | 29,63 ± 0,54 | 22,00 ± 0,67 | 7,63 ± 0,83 | 25,8 ± 0,58 |
| | CMC250 | 0,1% | 29,04 ± 0,98 | 24,07 ± 0,79 | 4,96 ± 0,45 | 17,1 ± 1,05 |
| | | 0,2% | 30,39 ± 1,02 | 26,09 ± 0,90 | 4,30 ± 0,56 | 14,1 ± 1,12 |
| 32,5% | CMC35 | 0,1% | 30,31 ± 0,76 | 18,92 ± 0,76 | 11,39 ± 0,78 | 37,6 ± 0,89 |
| | | 0,2% | 31,46 ± 0,87 | 16,69 ± 0,55 | 14,78 ± 0,88 | 47,0 ± 0,98 |
| | CMC250 | 0,1% | 31,50 ± 0,98 | 18,61 ± 1,03 | 12,89 ± 0,91 | 40,9 ± 0,63 |
| | | 0,2% | 28,01 ± 0,67 | 19,05 ± 0,76 | 8,96 ± 0,46 | 32,0 ± 0,54 |

III.4.5.1.2. Ângulo de Contacto Estático

Na figura III.4.5-A e III.4.5-B encontra-se representada a evolução do ângulo de contacto da água com os diferentes papéis, durante os primeiros 4,8 s. Dado que a impressão a jacto de tinta é um processo dinâmico que ocorre num intervalo de tempo muito curto não se consideram nesta discussão ângulos de contacto para além dos 4,8 s, não obstante o seu valor diminuir progressivamente no tempo. Os resultados da figura III.4.5-A mostram que quando a concentração do modificador reológico é de 0,1% e a concentração de pigmento aumenta de 30 para 32,5%, o ângulo de contacto não é afectado, no caso do modificador CMC35 e sofre uma redução substancial, no caso do modificador CMC250. Além disso, verifica-se que a diminuição mais acentuada do ângulo de contacto ao longo do tempo ocorre com o modificador CMC250 quando a concentração de pigmento é de 32,5%.

Por sua vez, quando a concentração de modificador aumenta para 0,2% (figura III.4.5-B), verifica-se que ao aumento da concentração de caulino de 30 para 32,5% corresponde uma diminuição do ângulo de contacto no caso do modificador CMC35 e um aumento no caso do modificador CMC250. Agora é com o modificador de menor peso molecular e com a concentração de pigmento de 32,5% que se detecta a maior redução do ângulo de contacto ao longo do tempo.

Comparando as figuras III.4.5-A e III.4.5-B pode constatar-se ainda que para o teor de caulino de 30% o aumento da concentração de CMC35 de 0,1 para 0,2% não afecta o

ângulo de contacto, mas já o aumento da concentração de CMC250 de 0,1 para 0,2% faz, estranhamente, diminuir bastante esta propriedade. Para o teor de caulino de 32,5% existe uma diminuição do ângulo de contacto quando a quantidade de CMC35 aumenta, não sendo visíveis diferenças relevantes quando a quantidade de CMC250 aumenta.

Tendo em conta que uma maior concentração de caulino provoca um aumento na componente polar da energia de superfície (tabela III.4.3), e uma diminuição no ângulo de contacto com a água, pode concluir-se, face aos resultados anteriores, que os modificadores CMC35 e CMC250 actuam de modo distinto. A evolução do ângulo de contacto dinâmico reflecte o efeito combinado da quantidade de pigmento mineral e da quantidade de modificador presentes na calda de revestimento.

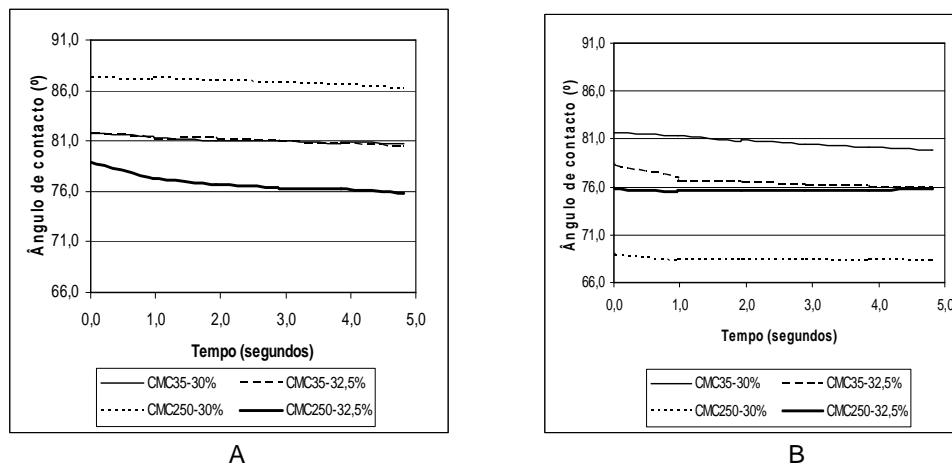


Figura III.4.5 – Evolução do ângulo de contacto até 4,8s, para as diferentes formulações de revestimento. A – Concentração de CMCs – 0,1%; B – Concentração de CMCs – 0,2% (Velho *et al.*, 2006).

De um modo geral, a CMC35 combina favoravelmente com o caulino, de modo a aumentar a afinidade do papel com a água. Já com o modificador CMC250 verifica-se que, para a menor concentração (0,1%), é o teor de caulino que determina o menor ou maior ângulo de contacto, enquanto que para a concentração mais elevada (0,2%) o modificador CMC250 inibe a influência positiva do caulino no aumento do carácter hidrofílico da superfície.

III.4.5.1.3. Volume da Gota

O cálculo do coeficiente de absorção (tabela III.4.3) conduziu a valores negativos para as 8 amostras analisadas, o que reflecte um aumento progressivo do volume da gota. Este aumento, embora bastante ténue, conforme se pode confirmar na figura III.4.6, significa que após o contacto inicial ocorre um ligeiro retorno da gota de água entretanto absorvida nos primeiros instantes. Este resultado permite afirmar que, na perspectiva do controlo da absorção, o revestimento foi eficaz, o que é importante, pois nos processos de impressão interessa reter a maior quantidade de tinta à superfície, de modo a atingir bons níveis de brilho de impressão.

Tabela III.4.3 – Coeficientes de absorção da gota.

| Teor de sólidos | Modificador reológico | | Volume da gota (µL) | | Coeficiente de Absorção |
|-----------------|-----------------------|------|---------------------|--------|-------------------------|
| | | | 0 s | 1s | |
| 30% | CMC35 | 0,1% | 15,573 | 15,640 | -0,0043 |
| | | 0,2% | 13,872 | 13,995 | -0,0032 |
| | CMC250 | 0,1% | 16,124 | 16,286 | -0,0100 |
| | | 0,2% | 15,215 | 15,366 | -0,0093 |
| 32,5% | CMC35 | 0,1% | 13,885 | 13,930 | -0,0089 |
| | | 0,2% | 13,673 | 13,816 | -0,0105 |
| | CMC250 | 0,1% | 16,085 | 16,238 | -0,0070 |
| | | 0,2% | 14,727 | 14,900 | -0,0118 |

O facto de, com o modificador CMC250, ser menor a componente polar da energia de superfície do papel e, portanto, ser menor a sua afinidade com a água, resulta em volumes de gota geralmente superiores aos obtidos com o modificador CMC35. Além disso, e pela mesma razão, é com a CMC250 que se detectam, no geral, os maiores aumentos do volume da gota ao longo dos primeiros 4,8 s. Por outro lado, ao aumento da concentração do pigmento de 30% para 32,5% corresponde, qualquer que seja o modificador e a sua concentração, uma diminuição do volume da gota. Isto significa que, para a concentração de 32,5%, a absorção inicial foi superior, em conformidade com o já referido efeito positivo do caulino no carácter hidrofílico da superfície. Os resultados da figura III.4.6 não permitem detectar uma influência consistente da concentração do modificador na absorção da gota.

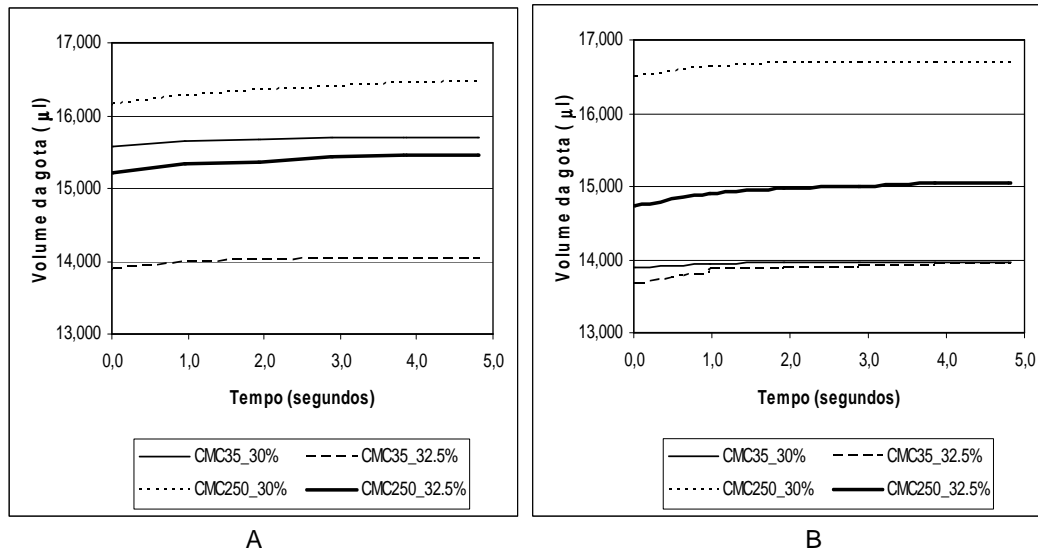


Figura III.4.6 – Evolução do volume da gota até 4,8s, para as diferentes formulações de revestimento. A – Concentração de CMCs – 0,1%; B – Concentração de CMCs – 0,2%.

III.4.5.1.4. Diâmetro da Gota

Na figura III.4.7 observa-se que o diâmetro da gota aumenta nos primeiros 4,8 s, qualquer que seja a formulação de revestimento considerada, o que significa que ocorre espalhamento da gota. Estes resultados estão concordantes com a diminuição do ângulo de contacto dinâmico, representada na figura III.4.5, a qual decorre de um progressivo aumento da área de contacto entre a gota e a superfície. Tendo em conta que a um maior espalhamento da gota corresponde, em princípio, um menor ângulo de contacto, pode afirmar-se que as diferenças no diâmetro da gota, quando se comparam os resultados relativos às concentrações de caulino de 30% e 32,5%, ou os relativos às concentrações de CMC35 e CMC250 de 0,1% e 0,2%, são equivalentes às diferenças no ângulo de contacto. Como consequência, também o aumento mais acentuado do diâmetro da gota ao longo do tempo acontece quando o teor de caulino é de 32,5% e o modificador reológico é o CMC250 com uma concentração de 0,1%, ou o CMC35 com uma concentração de 0,2%.

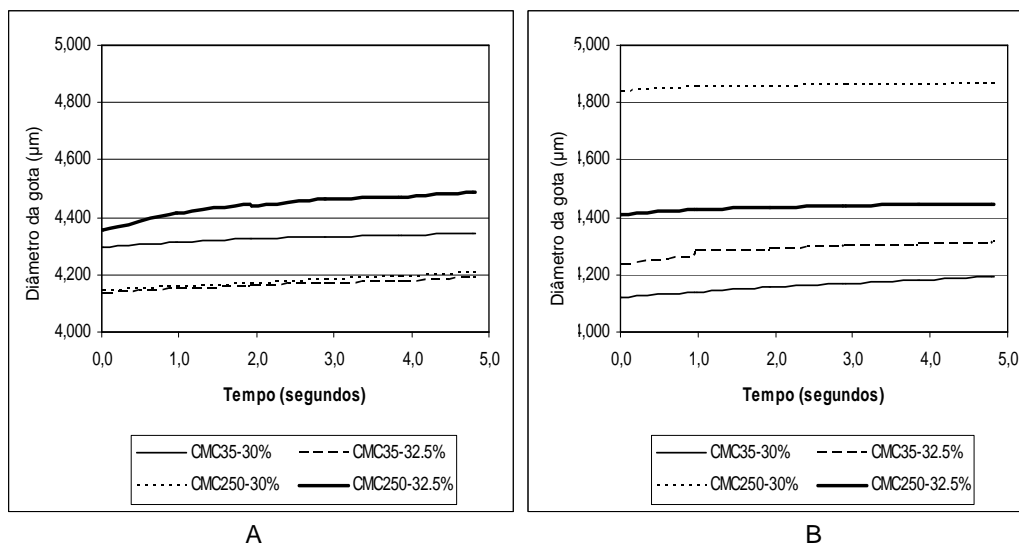


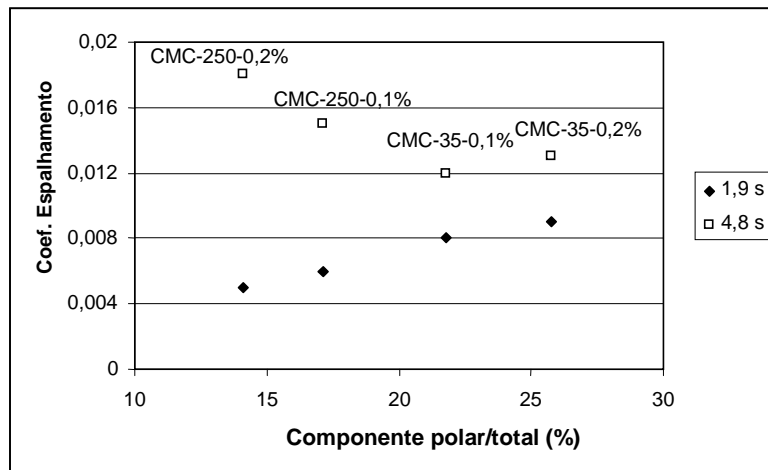
Figura III.4.7 – Evolução do diâmetro da gota até 4,8s, para as diferentes formulações de revestimento. A – Concentração de CMCs – 0,1%; B – Concentração de CMCs – 0,2% (Velho *et al.*, 2006).

A evolução do diâmetro da gota é confirmada pelos valores do coeficiente de espalhamento, que aumenta entre 1,9 s e 4,8 s (tabela III.4.4). Igualmente se verifica que o coeficiente de espalhamento aumenta quando o teor de pigmento passa de 30 para 32,5%, à excepção do caso em que a formulação contém 0,2% de CMC250 (como já se afirmou, para esta concentração de CMC250, o carácter hidrofílico da superfície do papel é mais reduzido). Qualquer que seja a concentração de caulino, o aumento da concentração do modificador reológico de 0,1 para 0,2% aumenta o coeficiente de espalhamento no caso de CMC35 e, no geral, diminui o coeficiente de espalhamento no caso de CMC250, em sintonia com a variação da componente polar da energia de superfície.

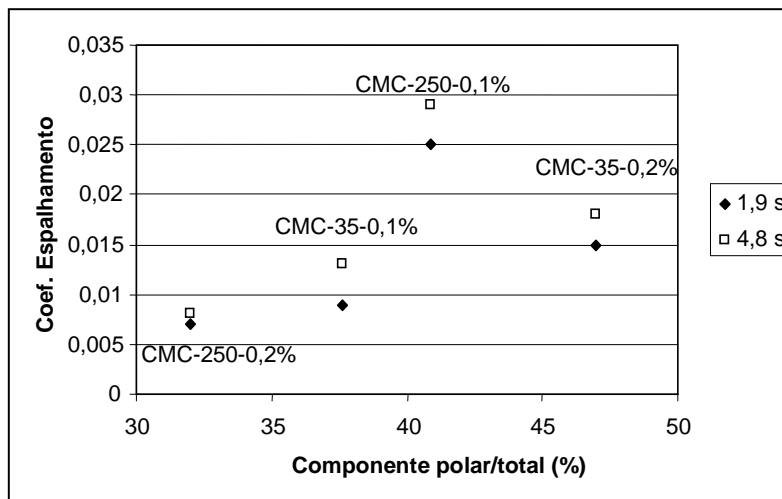
Tabela III.4.4 – Coeficientes de espalhamento da gota de água, para as diferentes formulações de revestimento.

| Teor de sólidos | Modificador reológico | | Coeficiente de Espalhamento | |
|-----------------|-----------------------|------|-----------------------------|-------|
| | | | 1,9 s | 4,8 s |
| 30% | CMC35 | 0,1% | 0,008 | 0,012 |
| | | 0,2% | 0,009 | 0,013 |
| | CMC250 | 0,1% | 0,006 | 0,015 |
| | | 0,2% | 0,005 | 0,018 |
| 32,5% | CMC35 | 0,1% | 0,009 | 0,013 |
| | | 0,2% | 0,015 | 0,018 |
| | CMC250 | 0,1% | 0,025 | 0,029 |
| | | 0,2% | 0,007 | 0,008 |

Na figura III.4.8 representa-se o coeficiente de espalhamento em função da percentagem da componente polar relativamente à energia de superfície total, para todos os papéis revestidos. Os dados mostram a existência de uma relação positiva entre estas duas propriedades, o que confirma que, para se diminuir o diâmetro da gota, a superfície do papel deverá apresentar características essencialmente hidrofóbicas. A quantidade de caulino na calda de revestimento (teor de sólidos) provoca resultados diferentes: para um maior teor de sólidos (32,5% - gráfico B) a componente polar é muito mais elevada e o coeficiente de espalhamento é inferior.



A



B

Figura III.4.8 – Relação entre o coeficiente de espalhamento (ao fim de 1,9s e de 4,8s) e o carácter polar (razão entre a componente polar e a energia de superfície total) dos diferentes papéis revestidos. A – Concentração de caulino – 30%; B – Concentração de caulino – 32,5% (Velho *et al.*, 2006).

A partir da medição do ângulo de contacto foi possível determinar a energia da superfície de diferentes papéis e as suas componentes polar e dispersiva, avaliando-se a influência do tipo e da concentração de pigmento e do tipo e concentração de modificador reológico das formulações de revestimento nos resultados obtidos. Importa, porém, realçar que, um estudo completo do efeito destes factores na medição do ângulo de contacto e na consequente quantificação da energia de superfície, implica a análise de outros parâmetros. Por um lado, é importante ter em conta a reologia das formulações de revestimento, que condiciona o modo como os seus componentes (modificador reológico e pigmento mineral) se distribuem na superfície do papel. Por outro lado, torna-se fundamental estudar a topografia da superfície, determinando, nomeadamente, a sua rugosidade antes e após o revestimento, na medida em que a adesão da formulação e a medição do ângulo de contacto são altamente influenciadas pela maior ou menor heterogeneidade da superfície do papel.

III.4.5.1.5. Ângulo de Contacto Dinâmico

Na tabela III.4.5 encontram-se os dados referentes aos valores do ângulo de contacto dinâmico nos tempos de leitura 0 s e 1 s. Constata-se a influência da concentração e do tipo de modificador reológico no comportamento do ângulo de contacto. Quando se passa do nível de concentração de 0,1% para 0,2% ocorre uma diminuição do ângulo de contacto e o mesmo acontece quando se comparam os dados entre a CMC35 e a CMC250.

Tabela III.4.5 – Resultados do ângulo de contacto dinâmico (°).

| Teor de sólidos | Modificador reológico | | Ângulo de contacto dinâmico | |
|-----------------|-----------------------|------|-----------------------------|------|
| | | | 0 s | 1 s |
| 30% | CMC35 | 0,1% | 81,8 | 81,4 |
| | | 0,2% | 81,7 | 81,3 |
| | CMC250 | 0,1% | 80,2 | 80,1 |
| | | 0,2% | 69,0 | 68,4 |
| 32,5% | CMC35 | 0,1% | 81,8 | 81,3 |
| | | 0,2% | 78,3 | 76,6 |
| | CMC250 | 0,1% | 78,9 | 77,2 |
| | | 0,2% | 75,9 | 75,6 |

III.4.5.2. Papéis Revestidos com Carbonatos de Cálcio Precipitados

Numa tentativa de perceber melhor a relação entre os pigmentos utilizados no revestimento do papel e os resultados dos ângulos de contacto foram caracterizados papéis revestidos com dois carbonatos de cálcio precipitados (PCC-E - Albagloss e PCC-A - Opacarb) o primeiro de hábito escalenoédrico e o outro de hábito acicular. Também se analisaram papéis revestidos com a mistura 80:20 de PCC e caulino. Outras variáveis estudadas foram: o tipo de modificadores reológicos presentes nas caldas de revestimento e as respectivas concentrações. Utilizaram-se como já foi referido no capítulo Materiais e Métodos: a CMC35, a CMC250, a mistura 50:50 das duas, a HEC e a MHPC todas numa concentração de 0,1% em massa, relativamente à massa de pigmento.

III.4.5.2.1. Energia de Superfície

Para a determinação das energias de superfície, foi avaliado o ângulo de contacto estático entre as folhas de papel revestido e um conjunto de quatro solventes de teste (água, etilenoglicol, formamida, propilenoglicol). As energias de superfície dos líquidos de teste e as correspondentes componentes polares e dispersivas figuram na tabela III.4.1.

Na tabela III.4.6 figuram os resultados obtidos para o conjunto dos 16 papéis caracterizados. Os resultados mostram que é possível produzir papéis revestidos com diferentes energias de superfície alterando o tipo de pigmento presente na calda de revestimento e o modificador reológico. Os papéis revestidos com o PCC-E revelam uma energia de superfície e uma componente dispersiva mais elevadas do que os papéis revestidos com PCC-A. A razão porque existe esta grande diferença está, provavelmente, relacionada com os aditivos químicos que estão presentes durante os processos de síntese.

A influência dos modificadores reológicos é notória, nomeadamente, para a formulação com caulino e PCC (K+PCC), onde existe uma componente polar mais elevada para os papéis revestidos com as caldas que contêm a CMC250. Para os papéis revestidos com PCC-A verifica-se exactamente o oposto. Os modificadores reológicos HEC e MHPC apresentam resultados interessantes; enquanto o primeiro é responsável por papéis com uma superfície de baixa componente polar já o segundo proporciona resultados opostos. Esta diferença pode tornar-se muito importante para formularmos a composição da calda

de revestimento, se conhecermos as características hidrofóbicas ou hidrofílicas das tintas que irão ser utilizadas nos processos de impressão.

Tabela III.4.6 – Resultados de energia de superfície a partir do ângulo de contacto estático (mN/m) (Velho *et al.*, 2004).

| Pigmento | Modificador reológico | Energia de Superfície | Componente dispersiva | Componente polar |
|----------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|------------------|
| PCC-E | Ref. | 24,53 | 22,88 | 1,66 |
| | CMC35 | 26,66 | 25,20 | 1,46 |
| | CMC250 | 24,07 | 21,80 | 2,27 |
| | Mistura CMC35+CMC250 | 23,32 | 20,46 | 2,86 |
| | HEC | 27,42 | 26,02 | 1,41 |
| | MHPC | 27,29 | 19,23 | 8,06 |
| PCC-A | Ref. | 22,74 | 19,12 | 3,62 |
| | CMC35 | 22,89 | 17,36 | 5,53 |
| | CMC250 | 25,30 | 21,66 | 3,64 |
| | Mistura CMC35+CMC250 | 24,69 | 19,65 | 5,04 |
| | HEC | 23,61 | 18,62 | 4,99 |
| | MHPC | 23,59 | 16,22 | 7,37 |
| K+PCC | Ref. | 23,00 | 17,64 | 5,36 |
| | CMC35 | 22,13 | 16,51 | 5,61 |
| | CMC250 | 22,44 | 12,69 | 9,75 |
| | Mistura CMC35+CMC250 | 21,31 | 12,48 | 8,83 |

Os papéis revestidos designados Ref. foram produzidos com caldas sem modificador reológico.

III.4.5.2.2. Ângulo de Contacto Estático

A tabela III.4.7 mostra os resultados dos ângulos de contacto de vários líquidos polares com os papéis revestidos, enquanto na figura III.4.9 se apresentam os resultados apenas para a água. A presença dos modificadores reológicos nas formulações torna os papéis menos hidrofóbicos. O MHPC tem uma tendência, no geral, para originar papéis com menor ângulo de contacto enquanto o HEC produz papéis semelhantes aos que se obtêm com a CMC35. Os resultados demonstram que é possível atingir diferentes ângulos de contacto variando a composição da calda de revestimento, especialmente, mudando o pigmento mineral.

Tabela III.4.7 – Ângulos de contacto entre os papéis revestidos e os diferentes líquidos (Velho *et al.*, 2004).

| Formulação | Ângulo de Contacto (°) (θ) | | | |
|--------------|-------------------------------------|---------------|-----------|-----------------|
| | Água | Etilenoglicol | Formamida | Propilenoglicol |
| K+PCC | | | | |
| Ref. | 87,9 | 71,3 | 73,8 | 50,1 |
| CMC35 | 89,2 | 71,0 | 76,4 | 50,5 |
| CMC35+CMC250 | 86,6 | 72,1 | 76,9 | 49,0 |
| CMC250 | 84,9 | 71,2 | 73,7 | 48,9 |
| PCC-E | | | | |
| Ref. | 95,7 | 71,5 | 80,4 | 52,1 |
| CMC35 | 95,5 | 70,6 | 76,0 | 47,3 |
| CMC35+CMC250 | 93,6 | 70,8 | 77,5 | 53,2 |
| CMC250 | 94,4 | 71,8 | 78,7 | 51,3 |
| HEC | 93,6 | 70,8 | 75,8 | 47,1 |
| MHPC | 79,9 | 62,3 | 67,3 | 39,7 |
| PCC-A | | | | |
| Ref. | 93,0 | 69,5 | 75,4 | 53,9 |
| CMC35 | 89,6 | 65,5 | 73,4 | 51,3 |
| CMC35+CMC250 | 88,0 | 64,0 | 73,4 | 48,5 |
| CMC250 | 90,3 | 64,9 | 73,4 | 48,3 |
| HEC | 89,4 | 66,4 | 73,3 | 50,6 |
| MHPC | 86,5 | 65,5 | 70,9 | 50,4 |

A melhor relação entre a componente polar e o ângulo de contacto é observada para a água (figura III.4.10), seguida da formamida, do etilenoglicol e finalmente do propilenoglicol; isto revela que a correlação piora com a diminuição da componente polar da energia de superfície do líquido que está em contacto com o papel revestido (Velho *et al.*, 2004).

A presença dos modificadores reológicos aumenta a energia de superfície dos papéis revestidos, principalmente devido a um aumento da componente polar. Os papéis com PCC-E mostram, em geral, uma maior tensão superficial do que os papéis revestidos com PCC-A, e isto é uma consequência que decorre da maior componente dispersiva. Além disso, o MHPC contribui fortemente para um aumento da componente polar de ambos os tipos de papel (figura III.4.11), explicando o menor ângulo de contacto. Quanto à CMC250, esta praticamente não afecta as energias de superfície dos papéis revestidos.

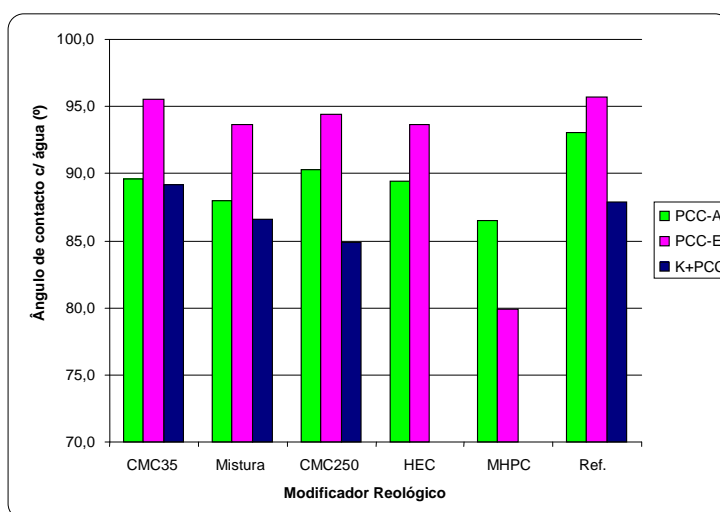


Figura III.4.9 – Ângulos de contacto com a água para os vários papéis.

Uma correlação linear é encontrada entre a componente polar da tensão superficial dos papéis revestidos e o ângulo de contacto com a água (figura III.4.10).

A qualidade da correlação diminui com a diminuição da componente polar da energia de superfície do líquido. Deste modo, os resultados menos vantajosos obtiveram-se com o propilenoglicol (tabela III.4.7).

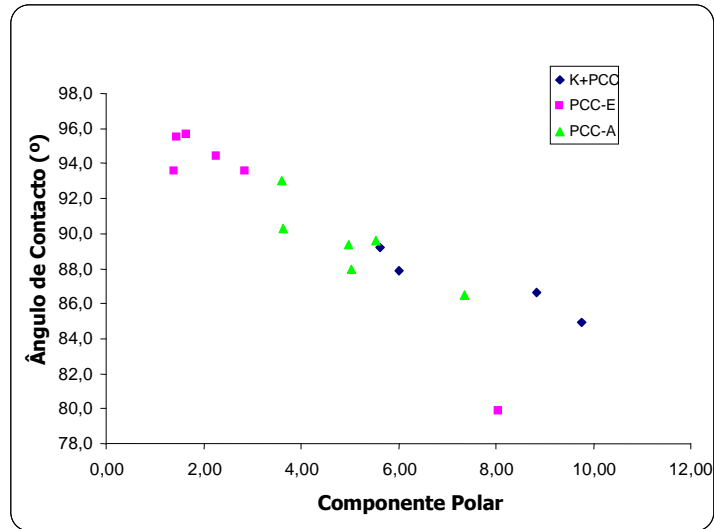


Figura III.4.10 – Relação entre o ângulo de contacto (com água) e a componente polar da energia de superfície dos papéis revestidos

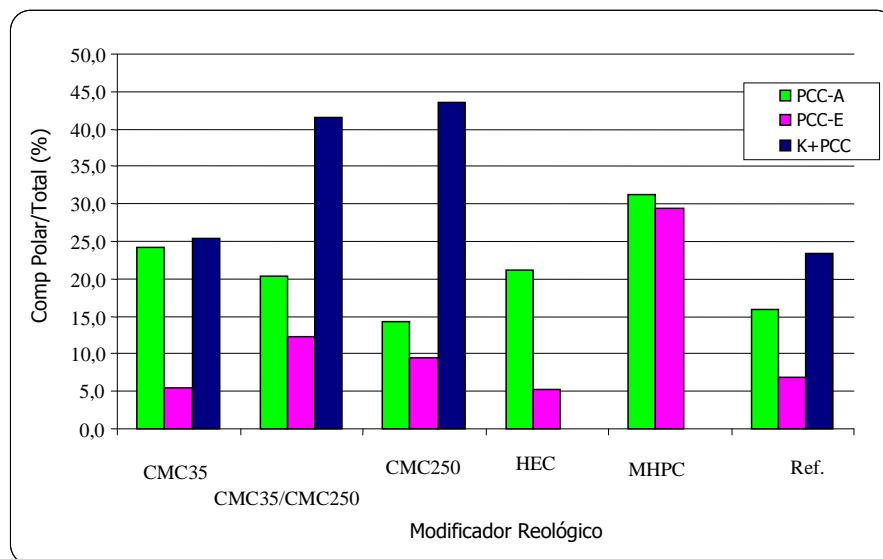


Figura III.4.11 – Relação componente polar / energia de superfície para os diferentes papéis revestidos

III.4.6. Conclusões

Os resultados mostraram que existe uma nítida influência dos modificadores reológicos e do teor em sólidos da calda de revestimento nas propriedades químicas da superfície dos papéis. Este facto é importante porque, a partir de um conjunto restrito de componentes

é possível obterem-se papéis revestidos cujas superfícies apresentam características químicas diversas.

Os papéis revestidos com caulino apresentam valores da componente polar da energia de superfície mais elevados quando o revestimento é realizado com a calda mais concentrada, este facto explica-se porque o caulino tem um carácter hidrofílico que se reflecte mais no papel quando o pigmento existe em maior quantidade na calda e, posteriormente, na superfície do papel. Naturalmente, este comportamento hidrofílico leva a uma diminuição do ângulo de contacto estático com a água. Em relação aos modificadores reológicos, a CMC35 ajusta-se bem com o caulino, de modo a aumentar a afinidade do papel à água enquanto a CMC250 dificulta a influência favorável que o caulino tem no incremento do carácter hidrofílico da superfície dos papéis. Relativamente ao diâmetro da gota, para ambas as concentrações de caulino, o acréscimo de teor de modificador reológico de 0,1 para 0,2% provoca um aumento no coeficiente de espalhamento nos papéis revestidos com as caldas contendo CMC35 e, geralmente, atenua esse coeficiente nos papéis com a CMC250.

Nos papéis revestidos com o carbonato de cálcio precipitado e caulino e a mistura dos dois a interferência dos modificadores reológicos é evidente, existe uma componente polar mais elevada para os papéis revestidos com as caldas que contêm a CMC250. Para os papéis revestidos com PCC-A verifica-se precisamente o contrário. Os modificadores reológicos HEC e MHPC apresentam resultados diferentes, a HEC origina papéis com uma superfície de componente polar reduzida enquanto a MHPC oferece resultados opostos. Esta divergência pode ser muito valorizada quando se formula a calda para um revestimento destinado a uma impressão com tintas mais ou menos hidrofóbicas.

A metodologia utilizada que incide sobre características químicas da superfície do papel num intervalo de tempo muito curto foi útil e pode constituir uma ferramenta de trabalho com elevado potencial. Interessa, pois, conhecer o que acontece quando a gota de tinta entra em contacto com o papel e este fenómeno ocorre num breve período de tempo.

Porém, não se devem esquecer outros aspectos importantes que influenciam as características químicas da superfície dos papéis. A reologia da calda é claramente um deles, porque influencia o modo como as cadeias poliméricas do modificador reológico e as partículas de pigmento se dispõem na camada de revestimento. Mas a topografia é outro dos aspectos a reter. Sabe-se como as características topográficas exercem uma influência complexa, não só na medição das propriedades químicas da superfície, como no modo como a tinta de impressão é distribuída e retida na superfície do papel.

III.4.7. Referências Bibliográficas

Bico, J., Thiele, U. e Quéré, D., (2002), Wetting of Textured Surfaces, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 206: 41-46.

Breda, J., (2001), Estudo do Efeito da Composição da Mistura Fibrosa na Qualidade de Impressão com Jacto de Tinta, Universidade da Beira Interior, Covilhã - Portugal, Tese de Mestrado.

Briggs D., Rance D.G. e Briscoe B.J., (1989), Surface Properties, em *Polymer Characterization*, Booth, C. e Price, C. (Eds.), Pergamon Press, Oxford - Reino Unido.

Cassie, A.B.D. e Baxter, S., (1944), Wettability of Porous Surfaces, *Transactions of Faraday Society*, (40): 546-551.

Ferreira, P., Moutinho, I. e Figueiredo, M.M., (2008), Influência da Topografia do Papel nos Valores dos Ângulos de Contacto, *Proc. CD Congreso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel CIADICYP2008*, Guadalajara - México, 8 p.

Hladnik, A., (2003), Ink-jet Printing and Image Analysis, Seminário Técnico, Universidade da Beira Interior, Covilhã - Portugal.

Kaelble, D.H. e Uy, K.C., (1970), A Reinterpretation of Organic Liquid-. Polytetrafluorethylene Surface Interactions, *Journal of Adhesion*, 2: 50-60.

Kwok, D.Y., Lam, C.N.C., Li, A., Leung, A., Wu, R., Mok, E. e Neuman, A.W., (1998), Measuring and Interpreting Contact Angles: A Complex Issue, *Colloids and Surfaces A. Physicochemical and Engineering Aspects*, 142: 219-235.

Long, J., Hyder, M.N., Heang, R.Y.M. e Chen, P., (2005), Thermodynamic Modeling of Contact Angles on Rough, Heterogeneous Surfaces, *Advances in Colloid and Interface Science*, 118: 173-190.

Marmur, A., (2006), Soft Contact: Measurement and Interpretation of Contact Angles, *Soft Matter*, 2: 12-17.

Moutinho, I., Figueiredo, M.M. e Ferreira, P.J., (2004), Influência dos Agentes de Colagem Superficial na Estrutura do Papel – uma Análise Química, *Proc. Congreso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel CIADICYP2004*, Córdoba - Espanha, pp 377-383.

Moutinho, I., Figueiredo, M.M. e Ferreira, P.J., (2006), Efeito do Tratamento de Superfície da Papel na Qualidade de Impressão, *Proc. CD Congreso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel CIADICYP2006*, Santiago e Valdivia - Chile, 8 p.

Moutinho, I., Figueiredo, M.M. e Ferreira, P.J., (2007), Evaluating the Surface Energy of Laboratory-made Paper Sheets by Contact Angle Measurements, *Tappi Journal*, 6 (6):26-32.

Oittinen, P. e Saarelma, H., (1998), *Printing, Papermaking Science and Technology*, vol. 13, Fapet Oy, Helsínquia - Finlândia.

Oliveira, P., Conceição, S., Santos, N.F., Velho, J. e Ferreira, P.J., (2004), The Influence of Rheological Modifiers on Coated Papers: A Comparison between CMC and MHPC, *Proc. CD Congreso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel CIADICYP2004*, Córdoba - Espanha, pp 354-359.

Oliver, J., Chen, J. e Tosto, F., (2001), Impact of Paper Surface Structure on Print Quality, COST Action E11: Characterisation Methods for Fibres and Paper, Espoo - Finlândia.

Owens, D.K. e Wendt, R.C., (1969), Estimation of the Surface Free Energy of Polymers, *Journal of Applied Polymer Science*, 13(8): 1741-1747.

Preston, J., Elton, N., Husband, J., Dalton, J., Heard, P. e Allen, G., (2002), Investigation into the Distribution of Ink Components on Printed Coated Paper Part1: Optical and Roughness Considerations, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 205: 183-198.

Santos, N.F. e Velho, J., (2007), Contact Angle (static and dynamic) in the Evaluation of Printability of Coated Papers, *Proc. IV International Materials Symposium Materiais'2007*, Porto - Portugal, 1 p.

Ström, G., Carlsson, G. e Schulz, A., (1993), Chemical Composition of Coated Paper Surfaces Determined by Means of ESCA, *Nordic Pulp Paper Research Journal*, 8: 105-112.

Swain, P.S. e Lipowsky, R., (1998), Contact Angles on Heterogeneous Surfaces: a New Look at Cassie's and Wenzel's Laws, Cornell University Library (<http://arxiv.org>), pp 1-10.

Thompson, B., (2004), Printings Materials – Science and Technology, 2ª Ed., Pira International, Surrey - Reino Unido.

Velho, J., Ferreira, P.J. e Santos, N.F., (2006), Ângulo de Contacto: uma Ferramenta para a Avaliação da Eficiência de Revestimentos de Papéis Finos, *Proc. CD Congreso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel CIADICYP2006*, Santiago e Valdivia - Chile, 8 p.

Velho, J., Santos, N.F., Conceição, S., Ferreira, P.J., Carvalho, M.G. e Ferreira, J.M., (2004), Technical Aspects Relatively to Surface, Structure and Print Characterization of Coated Papers, *Proc. International Conference PulPaper 2004*, Helsínquia - Finlândia, 8 p.

Wenzel, R.N., (1936), Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water, *Industrial and Engineering Chemistry*, 28(8): 988-994.

III.5. Propriedades de Imprimabilidade

III.5.1. Introdução

A qualidade de impressão, mesmo não sendo uma característica mensurável, não pode ser avaliada apenas de uma forma subjectiva, por comparação visual. Esta noção de qualidade de impressão não é fácil de definir e de quantificar, pois é muito complicado encontrar um índice, ou mesmo um conjunto de parâmetros, que permitam uma aproximação à capacidade que o olho humano tem para avaliar um suporte impresso. Para tentar contornar esta dificuldade foi necessário reconhecer e quantificar algumas características relevantes para a percepção que o Homem tem da qualidade de impressão.

A qualidade da impressão depende do processo de impressão e das propriedades do papel base, mas é também condicionada pelas propriedades da superfície do papel e da camada de revestimento. Portanto, os fabricantes de papéis revestidos fazem um grande esforço para melhorar a superfície do papel, controlando as suas características e

introduzindo novas formulações de revestimento e tratamentos da superfície para o atendimento de objectivos e desempenhos específicos com vista ao uso final do papel. Essas formulações incluem diferentes componentes, como pigmentos, ligantes, co-ligantes e modificadores reológicos, podendo também incluir dispersantes e agentes anti-espumas, entre outros. A natureza e as propriedades de cada componente, assim como a reologia resultante das formulações, são cruciais para as propriedades do produto final, e, por conseguinte, precisam de ser controladas. Nessa área, um grande potencial de pesquisa está a surgir com o uso de pigmentos modificados, partículas minerais progressivamente menores e formulações especiais para revestimentos de baixa gramagem (Perng *et al.*, 2008; Santos e Velho, 2008; Santos *et al.*, 2007; Conceição *et al.*, 2005; Lorusso, 2004; Velho e Santos, 2004; Conceição *et al.*, 2004a, 2004b; Oliveira *et al.*, 2004; Pruszynski, 2003; Koskela e Hormi, 2003; Conceição *et al.*, 2002; Velho *et al.*, 2001; Velho *et al.*, 2000; Andersson, 1995; Zang e Aspler, 1995).

Um dos métodos de impressão mais comuns é o da impressão a jacto de tinta, cujas tintas são essencialmente à base de água, pigmento e solvente. As interacções que existem entre a gota de tinta e a superfície do papel são de ordem física e química. Física, uma vez que a topografia do papel exerce uma influência na forma da gota e no modo como esta se espalha e, química, uma vez que existem interacções hidrofílicas *vs.* hidrofóbicas entre as características químicas da superfície do papel e as características químicas da gota, que influenciam a densidade e a forma da gota de tinta. Num papel revestido (uma vez que apresenta uma elevada lisura) as interacções físicas são ultrapassadas pelas de ordem química.

A qualidade da impressão de papéis pode ser, conclusivamente, avaliada através da quantificação de alguns parâmetros como se verifica em muitos estudos (Santos e Velho, 2009; Saari *et al.*, 2008; Moutinho *et al.*, 2007; Svanholm, 2007; Mendes de Sousa *et al.*, 2007; Velho *et al.*, 2007; Tripathi *et al.*, 2007; Cui, 2005; Chinga, 2005; Eriksen e Gregersen, 2005; Moutinho *et al.*, 2006; Daniel e Berg, 2006; Santos *et al.*, 2006; Ström, 2005; Nutbeem *et al.*, 2005; Lee *et al.*, 2005; Velho *et al.*, 2004; Hladnik, 2003; Conceição *et al.*, 2003; Fardim, 2002; Hladnik e Muck, 2002; Preston *et al.*, 2002; Breda, 2001; Oliver *et al.*, 2001; Ström *et al.*, 1993; Briggs *et al.*, 1989).

III.5.2. Avaliação da Qualidade de Impressão

Alguns parâmetros que, habitualmente, se relacionam com a qualidade de uma imagem impressa são a uniformidade, a definição, o contraste da imagem e a densidade óptica das diferentes cores.

A uniformidade é, geralmente, avaliada em termos de marmoreado (mosqueado ou *mottle*), que se caracteriza por uma distribuição irregular das cores na impressão causada por variações de espessura da tinta, variações de absorção ou receptividade irregular da tinta pelo papel.

A definição da imagem (*sharpness*) varia, fundamentalmente, com o espalhamento (*spreading*) que a tinta sofre na superfície do papel (figura III.5.1), originando imagens com melhor ou pior definição.



Figura III.5.1 – Exemplos de uma imagem bem definida e de uma imagem mal definida.

O espalhamento pode aparecer sob duas formas: *wicking* – espalhamento que se deve a fenómenos de capilaridade, ou *feathering* – espalhamento lateral que dá aos contornos da impressão uma aparência pouco nítida (figura III.5.2).

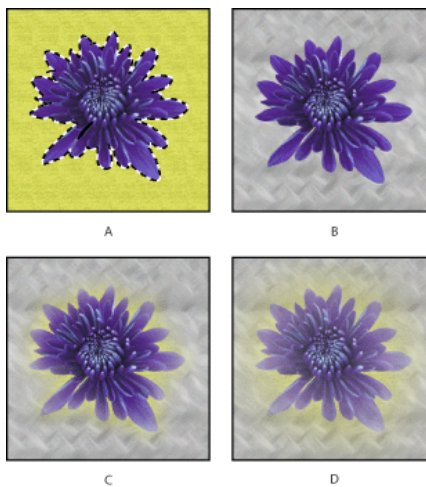


Figura III.5.2 – Imagens com e sem *feathering*: **A.** Original; **B.** Feather: 0 **C.** Feather: 10 **D.** Feather: 30

A definição de uma impressão é como a focagem de uma fotografia e pode avaliar-se pelos contornos dos objectos impressos. Na fronteira entre as zonas impressas e não-impressas existe uma alteração brusca na luminosidade devido à transição de uma área com tinta para uma área sem tinta. Se a definição for fraca, a distância para esta transição é elevada, se pelo contrário, a definição for boa, a distância é curta. Assim, é possível avaliar a definição da impressão através da avaliação da rugosidade dos bordos da área impressa, que nunca são perfeitamente regulares - *edge roughness*.

O contraste da imagem depende, principalmente, do grau de brancura do papel e das características das tintas usadas na impressão. Assim, as tintas devem ser mantidas à superfície do papel para permitir que os corantes absorvam mais eficazmente a luz e consequentemente o contraste se torne mais intenso.

A densidade óptica da impressão relaciona a quantidade de luz incidente numa área impressa com a quantidade de luz reflectida por essa mesma superfície e é tanto menor, quanto maior for a luz reflectida.

As propriedades de imprimabilidade e qualidade de impressão que se consideraram aquando da caracterização dos papéis, neste trabalho, foram as seguintes:

Índice de penetração de tinta – Parâmetro que permite determinar, de uma forma rápida, a capacidade de absorção do papel aquando de um contacto com um óleo específico num processo que simula uma impressão.

Brilho de impressão – É a variação do brilho da tinta, em consequência da impressão e é influenciada pela porosidade do papel suporte. Contudo, o papel não influencia esta característica, apenas, através da porosidade, outro factor importante é a velocidade de secagem da tinta, isto é, quanto mais rapidamente a tinta passar do estado fluido (tinta fresca) ao estado sólido (película de tinta seca), menor será a penetração no suporte e mais brilhante será a impressão.

A necessidade de uma rápida penetração para uma secagem mais eficiente opõe-se às exigências do brilho que requerem uma menor penetração. Esta dicotomia resolve-se actuando sobre os dois tipos de constituintes das tintas: os que ficam à superfície (resinas e pigmentos) e os que penetram nos poros do papel (óleos).

Brilho de contraste – O brilho de contraste é de grande importância na qualidade de impressão do papel e consiste na diferença entre o brilho de impressão e o brilho do papel.

Ganho – É o parâmetro que indica a extensão do espalhamento da tinta numa impressão. É definido como sendo o aumento da área impressa (A_F) relativamente à área que foi

mandada imprimir (A_i). Este parâmetro está relacionado com a definição da zona impressa (*sharpness*).

$$\text{Ganho} = \frac{A_F - A_I}{A_I} \%$$

Raggedness – Parâmetro que é definido pelo afastamento da forma geométrica da área impressa, relativamente a um círculo perfeito, cuja circularidade é igual a 4π . Esta característica está directamente relacionada com os fenómenos de espalhamento (*wicking* e *feathering*).

Densidade óptica – A densidade óptica (DO) indica a relação da intensidade de luz reflectida pelo papel em área impressa (I_f) com a intensidade da luz reflectida em área não impressa (I_i), de modo que valores superiores de densidade óptica significam maior retenção de tinta na superfície do papel (Oittinen e Saarelma, 1998; Varnell, 1998):

$$DO = \log_{10} \left(\frac{I_i}{I_f} \right)$$

Mottle – Uniformidade da imagem. A variação na uniformidade de uma impressão pode resultar da interacção que existe entre o revestimento do papel e a tinta que depende da porosidade (Chinga e Helle, 2003; Chinga e Helle, 2000) e da rugosidade (Tripathi *et al.*, 2007).

Sharpness – Definição da imagem.

Área Gamut – Este parâmetro permite avaliar a faixa de cores que o papel tem capacidade para reproduzir. É baseado nos valores das coordenadas de cor da CIA Lab a^* e b^* medidas nas zonas impressas com as três cores primárias: cian, amarelo e magenta, assim como nas zonas impressas com as três cores complementares: verde, azul e vermelho na máscara específica. A área Gamut corresponde à área do hexágono irregular cujos vértices são os pares (a^* , b^*) (figura III.5.3). Quanto maior a área Gamut, maior é o potencial do papel reproduzir todas as cores.

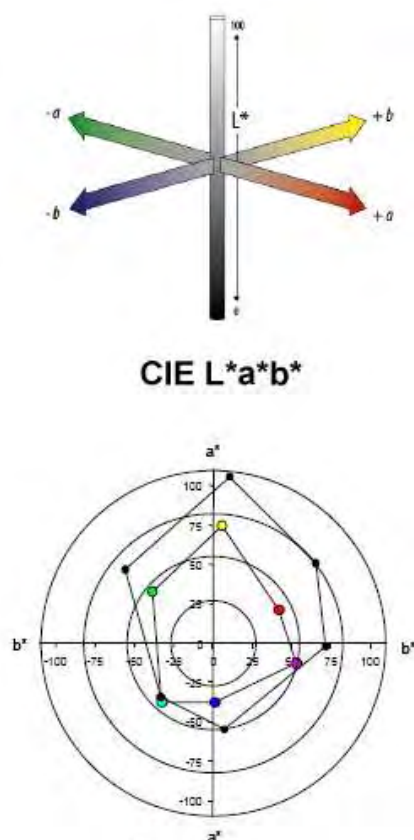


Figura III.5.3 – Exemplo de duas áreas Gamut – pontos de cor – papel de impressão e escrita; pontos pretos – papel fotográfico para *inkjet*

III.5.3. Resultados

A percepção da qualidade de impressão é uma experiência individual mas de acordo com as exigências actuais do mercado os parâmetros mais importantes para a quantificar estão relacionados com a capacidade que o suporte tem para reproduzir as cores e permitir uma imagem com boa definição. Este assunto é tão importante para a indústria papeleira que existem muitos estudos que investigam como a avaliação instrumental da qualidade de impressão se correlaciona com a percepção subjectiva da qualidade de uma impressão pelo olho humano (Svanholm, 2007; Christiansson e Johansson, 2005; Zhang *et al.*, 2005; Wu e Dalal, 2005; Tse e Briggs, 2005; MacGregor, 2001). A sensibilidade visual permite distinguir, aproximadamente, uma diferença de 350 unidades na área

Gamut e uma diferença de 0,002 mm na largura de uma linha impressa (Svanholm, 2007).

Os resultados que de seguida se apresentam, por tipo de papel, tiveram como objectivo caracterizar os papéis revestidos e correlacionar alguns parâmetros de avaliação. Foram realizados vários ensaios, uns de âmbito geral como o índice de penetração de tinta, o brilho de impressão, o brilho de contraste e outros mais vocacionados para a caracterização da impressão a jacto de tinta. A figura III.5.4 ilustra esquematicamente o processo de impressão a jacto de tinta e os fenómenos que ocorrem quando a tinta contacta com o papel.

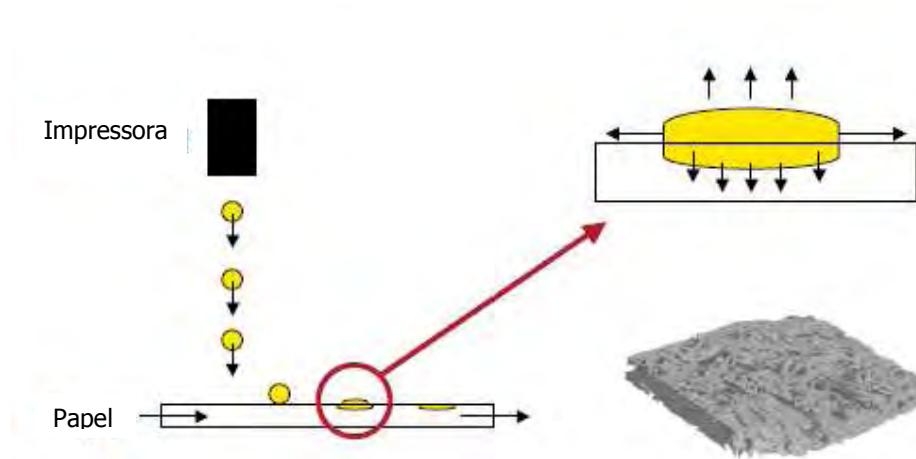


Figura III.5.4 – Esquema de um processo de impressão a jacto de tinta.

A fim de avaliar a qualidade da impressão com jacto de tinta dos papéis revestidos foi impressa uma máscara específica (95mm x 120mm), com áreas nas cores existentes nos tinteiros da impressora: preto, ciano, amarelo, magenta e nas cores: verde, azul e vermelho que resultam da combinação directa das tintas das impressoras. Para estas impressões utilizou-se uma impressora a jacto de tinta Epson Stylus Photo-R800®, sempre com os mesmos tinteiros, como já foi referido no ponto – Propriedades Químicas da Superfície. Depois da impressão estar completamente seca, a zona impressa foi digitalizada através de um *scanner* de alta resolução produzindo uma imagem que foi, seguidamente, avaliada usando um *software* de análise de imagem. O *software* permite quantificar a luminosidade de cada *pixel* da imagem e determinar se o *pixel* pertence, ou

não, ao fundo da imagem. Os *pixels* adjacentes, que não fazem parte do fundo da imagem, são agrupados em objectos (Breda, 2001).

Depois de identificar todos os objectos que constituem a imagem, são calculados vários parâmetros para cada um deles como, por exemplo, a circularidade (C) de um ponto. Esta é obtida a partir da área (A) do ponto e do seu perímetro (P) de acordo com a seguinte fórmula:

$$C = P^2/A$$

Para determinar a densidade óptica das áreas impressas na máscara acima referida foi utilizado um densitómetro Gretag D19C e, para avaliar os parâmetros de qualidade de impressão – ganho, *sharpness*, *mottle* e *raggedness*, utilizou-se o *scanner* Microtek ScanMaker 8700 equipado com um *software* dedicado. Os valores de a* e b* para a determinação da área Gamut foram obtidos através de um espectrómetro Mercury 3000 - Datacolor.

Para a quantificação dos parâmetros de qualidade da reprodução das linhas e dos pontos impressos foi utilizado o equipamento portátil PIAS (Personal Image Analysis System) da QEA (Quality Engineering Association) que possui uma câmara digital CCD a cores com uma abertura de 2,4 x 2,4 mm e uma resolução de 5 micra por *pixel*. O *software* acoplado de análise de imagem está especialmente vocacionado para a análise da qualidade de impressão sendo possível quantificar uma série de parâmetros associados à análise da qualidade de: pontos, linhas, áreas (manchas impressas), texto, reprodução de tons, entre outros.

III.5.3.1. Papéis Revestidos com Caulino

Os resultados agora apresentados referem-se a papéis revestidos com caulino fino (K2). A avaliação destes papéis foi realizada apenas quanto à impressão a jacto de tinta a preto (densidade óptica) e a cores (área Gamut). Como nas impressões a jacto de tinta a deposição da tinta no papel ocorre num período de tempo muito curto e a secagem é imediata, os diâmetros da gota de tinta (D_i) e (D_f) foram quantificados nos primeiros 1,9s e 4,8 s após libertação da gota de água. Com os valores do diâmetro da gota ao fim de 1,9 s e de 4,8 s calcularam-se os coeficientes de espalhamento e relacionaram-se com a densidade óptica na figura III.5.5.

A tensão superficial das diferentes tintas de impressão foi computada também através de medidas de ângulo de contacto, usando o método de gota pendente, e os resultados estão sumariados na tabela III.5.1. A tinta preta demonstra uma forte característica hidrofílica (componente polar), enquanto a tinta amarela, com a mesma energia de superfície, possui uma forte característica hidrofóbica (componente dispersiva). Em contrapartida, as tintas nas cores cian e magenta, apesar de possuírem menor energia de superfície em relação às outras tintas possuem uma característica hidrofóbica bastante forte.

Tabela III.5.1 – Energia de superfície de tintas de impressão a jacto de tinta.

| Tinta | Energia de superfície (mN/m) | Componente polar (mN/m) | Componente dispersiva (mN/m) | Índice polar/total (%) |
|---------|------------------------------|-------------------------|------------------------------|------------------------|
| Preta | 53,55 ± 0,04 | 26,98 ± 0,08 | 26,57 ± 0,07 | 50,4 |
| Ciano | 32,02 ± 0,04 | 5,75 ± 0,06 | 26,27 ± 0,06 | 17,9 |
| Magenta | 36,71 ± 0,04 | 6,25 ± 0,07 | 30,46 ± 0,06 | 17,0 |
| Amarela | 53,71 ± 0,08 | 7,35 ± 0,13 | 46,34 ± 0,11 | 13,7 |

Na tabela III.5.2 encontram-se indicados os resultados referentes à densidade óptica da impressão a preto e à área Gamut - impressão a cores. Os resultados mostram que o teor em sólidos, o tipo de modificador reológico e o seu nível de concentração influenciam a qualidade de impressão. Os melhores resultados foram obtidos para um teor em sólidos de 32,5%, havendo um ligeiro ascendente do CMC250 sobre o CMC35. Por outro lado, o nível de concentração do modificador reológico de 0,2% apresenta uma ligeira vantagem sobre o nível de concentração de 0,1%. As cadeias mais longas de CMC e a maior quantidade proporcionam um papel mais fechado e menos rugoso, como se verificou na figura III.2.1.5, que retém a tinta à superfície.

Relativamente à tinta preta, é importante que a superfície do suporte tenha elevado carácter hidrofílico para facilitar o contacto da tinta com o papel. Devido ao carácter hidrofílico, que é intrínseco da caulinite, quanto maior for a sua concentração melhor será a impressão a preto. Este facto é especialmente importante para impressões a preto, no entanto, será importante que o papel apresente algum carácter hidrofóbico de modo a controlar o espalhamento das tintas porque não é viável produzir papel para ser impresso apenas com uma cor.

Tabela III.5.2 – Resultados de densidade óptica e de área Gamut.

| Teor de sólidos | Modificador reológico | | Densidade óptica | Área Gamut |
|-----------------|-----------------------|------|------------------|------------|
| 30% | CMC-35 | 0,1% | 2,28 | 5672 |
| | | 0,2% | 2,27 | 5700 |
| | CMC-250 | 0,1% | 2,31 | 5685 |
| | | 0,2% | 2,32 | 5715 |
| 32,5% | CMC-35 | 0,1% | 2,48 | 5842 |
| | | 0,2% | 2,61 | 5915 |
| | CMC-250 | 0,1% | 2,62 | 5932 |
| | | 0,2% | 2,64 | 5984 |

As tintas de cor apresentam um maior carácter hidrofóbico e, por isso, é importante que o papel apresente uma maior característica hidrofílica de modo a conseguir-se um melhor controlo da impressão. É da conjugação entre as características hidrofóbica e hidrofílica de um papel que se poderá atingir um patamar elevado de qualidade de impressão. Os papéis com o modificador reológico CMC250 apresentam um carácter mais hidrofóbico do que com o modificador CMC35 e este facto vai reflectir-se nos valores de área Gamut (figura III.5.5) (Santos e Velho, 2007).

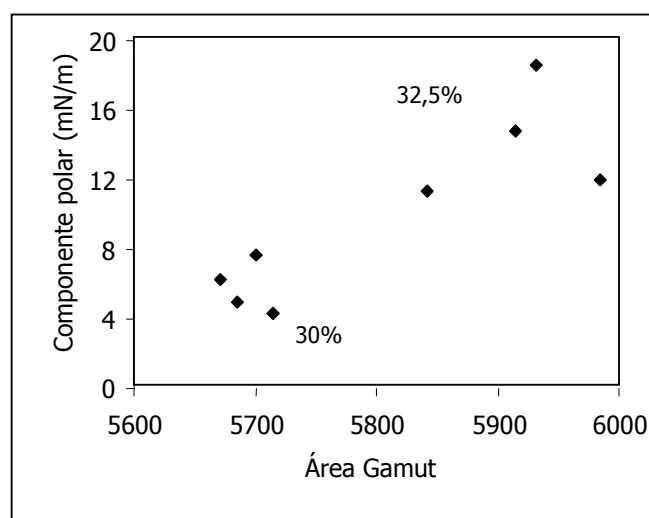


Figura III.5.5 – Relação entre a área Gamut e a componente polar.

Os resultados do brilho de impressão e de brilho de contraste que figuram de seguida referem-se a papéis revestidos com um caulino grosseiro (K4). Neste conjunto de papéis

não foram realizados ensaios de caracterização da qualidade de impressão, porque se trata de papéis revestidos com um pigmento grosseiro, que, provavelmente, dariam resultados pouco interessantes. O objectivo destas determinações foi verificar se os modificadores reológicos e os teores de sólidos das caldas de revestimento influenciavam, ou não, os resultados do brilho de impressão.

Um elevado brilho de impressão é alcançado quando a superfície do papel é lisa e quando a tinta permanece à superfície como já foi referido. Na figura III.5.6 verifica-se que o modificador reológico tem uma certa influência sobre o brilho de impressão, de facto as formulações com CMC35 são, em termos gerais, as que produzem melhores papéis. Por exemplo, papéis obtidos com uma calda com um teor de sólidos de 30% e uma concentração de 0,2% de CMC35, podem atingir um valor elevado de 86%.

Existe uma tendência geral para uma correlação negativa entre o brilho do papel e o brilho de impressão, assim como uma correlação positiva entre o brilho do papel e a macro e a microrugosidade, factos que não eram esperados mas que já se verificaram na figura III.2.1.4. Assim, valores mais elevados de brilho de impressão podem ser atingidos com papéis lisos, nos quais a estrutura do revestimento consiste num conjunto de poros com raios muito pequenos. Estes poros geram maior capilaridade e mais forças de sucção, fenómenos que levam a que a tinta seque mais rapidamente e fique retida na superfície do papel.

Relativamente ao brilho do papel, o papel revestido com a calda com 35% de caulino mostrou um melhor desempenho óptico comparativamente com os papéis obtidos com as outras concentrações como já se verificou na figura III.2.1.4. Já em termos de brilho de impressão, as três concentrações de pigmento comportam-se de uma forma bastante semelhante, o que significa que o brilho de impressão não é afectado pela microtopografia da mesma forma que o brilho do papel (Conceição *et al.*, 2002).

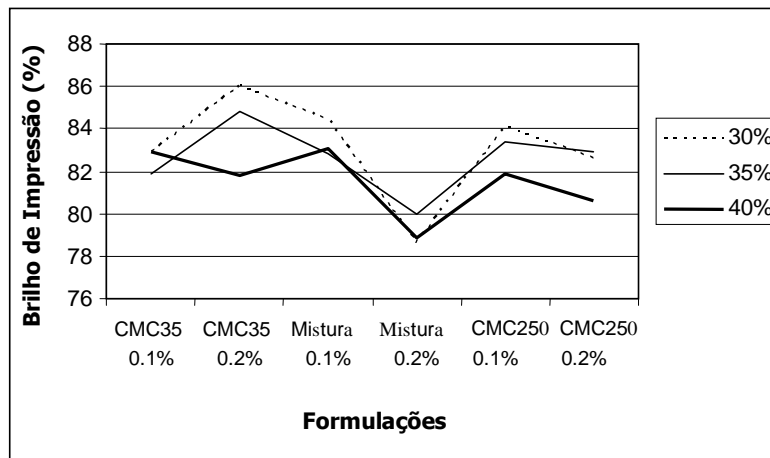


Figura III.5.6 – Variação do brilho de impressão em função da composição das caldas de revestimento.

Os resultados do brilho de contraste estão representados na figura III.5.7 onde o papel revestido com a calda com 35% de pigmento é aquele que apresenta um brilho de contraste mais baixo, com excepção da formulação com 0,2% de CMC35 que apresenta resultados bastante interessantes próximos dos que foram obtidos com as outras formulações.

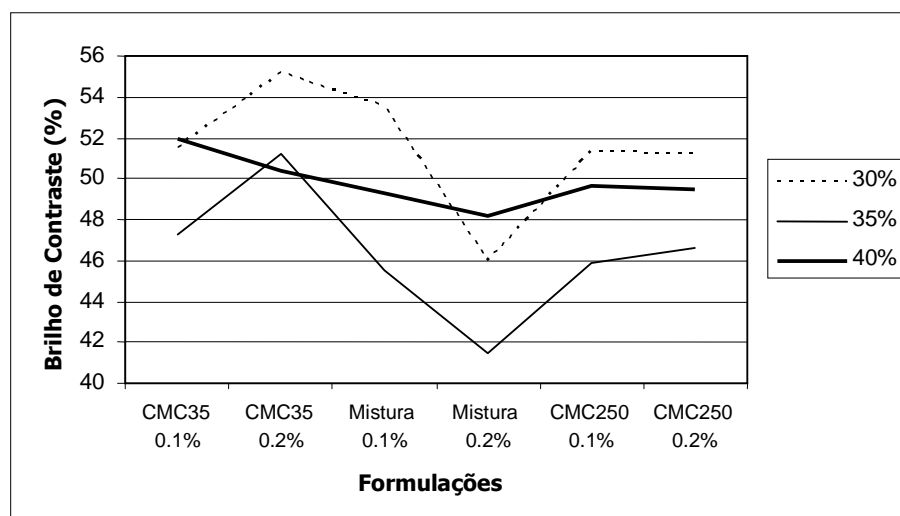


Figura III.5.7 – Variação do brilho de contraste em função da composição das caldas de revestimento (Conceição *et al.*, 2002).

III.5.3.2. Papéis Revestidos com Carbonato de Cálcio Precipitado, Caulino e Mistura

Nestes papéis também não foram realizados ensaios de avaliação da qualidade de impressão. Os papéis revestidos com a mistura 80:20 de PCC e caulino (K+PCC) foram apenas avaliados em termos de brilho de impressão e de contraste, tal como os anteriores.

O comportamento dos papéis revestidos com a mistura K+PCC que se verificou no caso do brilho do papel (figura III.3.5) mantém-se quando se analisam os dados referentes ao brilho de impressão e de contraste (figuras III.5.8 e III.5.9). Com esta mistura, os papéis revestidos conseguem atingir valores elevados de brilho de impressão, a um nível ligeiramente abaixo daquele observado quando se aplica apenas caulino mas bastante superior que ao verificado com o carbonato de cálcio precipitado puro. O caulino como extensor tem de facto um desempenho muito bom aproximando sempre os resultados da mistura dos que são obtidos para o caulino puro.

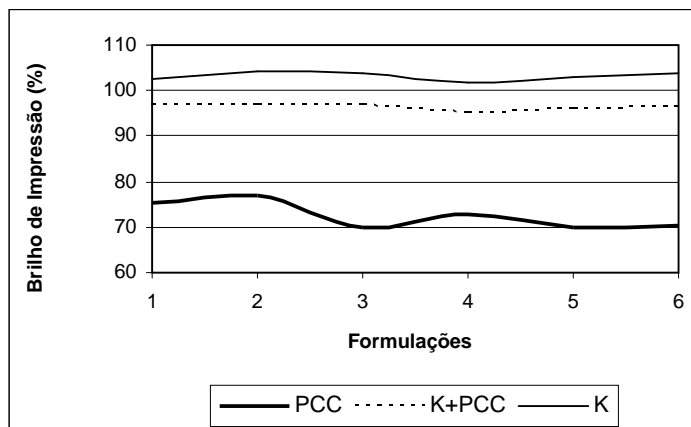


Figura III.5.8 – Variação do brilho de impressão com a composição da formulação.

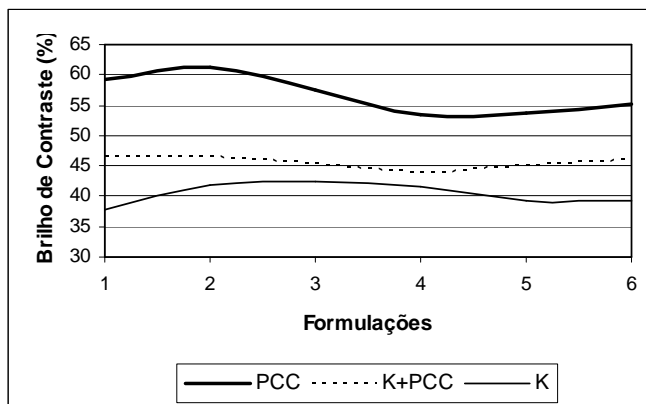


Figura III.5.9 – Variação do brilho de contraste com a composição da formulação.

III.5.3.3. Papéis Revestidos com Carbonatos de Cálcio Natural, Precipitado e Misturas

Nestes papéis foram realizados os ensaios convencionais de determinação de brilho e brilho de impressão, para além destes, avaliou-se a penetração de tinta que se correlacionou com o volume dos poros do revestimento.

Na figura III.5.10 encontram-se relacionados o brilho de impressão e o brilho de contraste, bem como o volume de poros dos revestimentos, em função das cinco formulações estudadas. No caso de se pretender um elevado valor de brilho de impressão, o papel revestido deverá, de preferência, possuir um elevado valor de brilho de papel bem como um baixo valor de índice de penetração de tinta.

De todas as formulações aquela que se apresenta como melhor compromisso é a 1. O revestimento possui um volume de poros relativamente baixo, no entanto, o brilho de impressão está praticamente ao mesmo nível do obtido nos papéis revestidos com o pigmento GCC puro e, mais importante, é de todos os papéis, aquele que apresenta maior valor de brilho de contraste. Em termos de brilho de contraste, os restantes revestimentos possuem valores muito semelhantes, bastante inferiores ao do revestimento 1. As diferenças entre os revestimentos estão relacionadas com o volume dos poros que influencia directamente o brilho de impressão. Nestas propriedades o pigmento PCC mostra-se claramente menos eficaz do que o pigmento GCC.

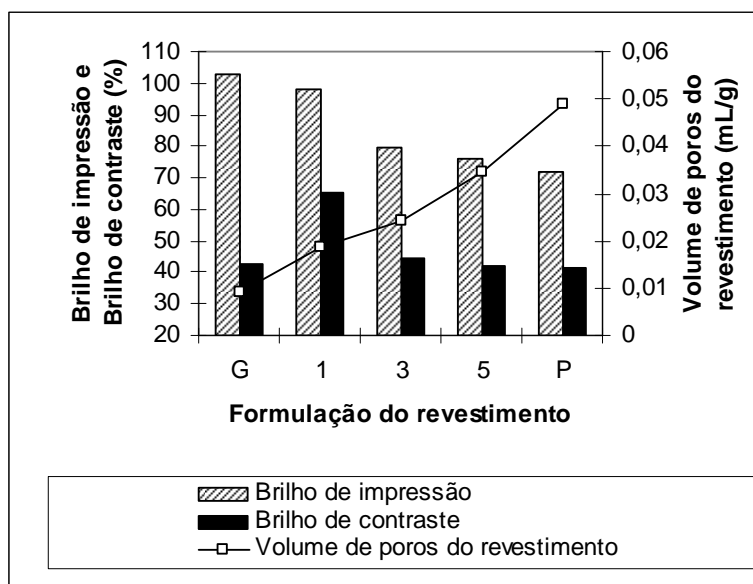


Figura III.5.10 – Relação entre o brilho de impressão, o brilho de contraste e o volume de poros dos revestimentos em função das formulações dos revestimentos.

No gráfico da figura III.5.11 estão representados os resultados da correlação entre a rugosidade e o brilho de contraste. Verifica-se que os papéis revestidos com as caldas que contêm os pigmentos puros apresentam valores semelhantes. Estes papéis revelam valores de brilho de contraste muito próximos apesar de terem índices de penetração de tinta, volume de poros do revestimento e um brilho de impressão bastante diferentes (figuras III.5.12 e III.5.13). O brilho de impressão e o volume dos poros do revestimento correlacionam-se bastante bem com o índice de penetração de tinta, à medida que aumenta o teor de PCC nas caldas o volume dos poros e o índice de penetração de tinta sofrem um incremento e conseqüentemente o brilho de impressão diminui. As partículas escalenoédricas do PCC formam uma estrutura mais aberta, mais propícia à penetração da tinta e menos vantajosa do ponto de vista do brilho de impressão.

Nos resultados do brilho de contraste a tendência seria a mesma não fossem os resultados dos papéis revestidos com GCC serem completamente diferentes dos esperados, aproximando-se dos que foram obtidos nos papéis revestidos com a calda de PCC puro.

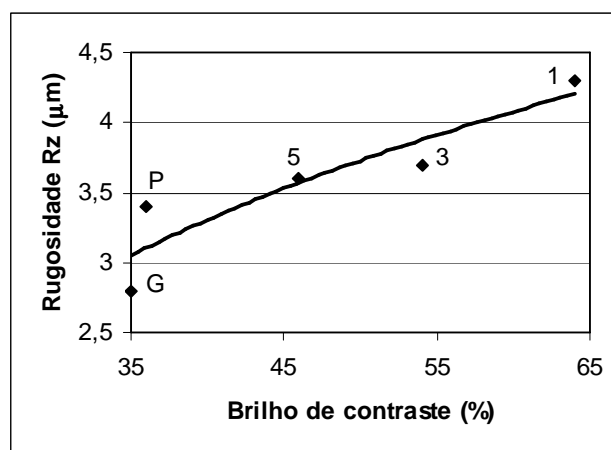


Figura III.5.11 – Relação entre o brilho de contraste e a rugosidade do papel em função das formulações dos revestimentos.

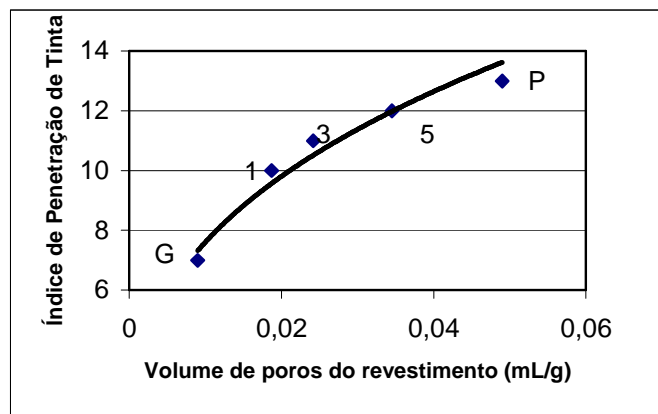


Figura III.5.12 – Relação entre o índice de penetração de tinta e o volume de poros dos revestimentos em função das formulações dos revestimentos.

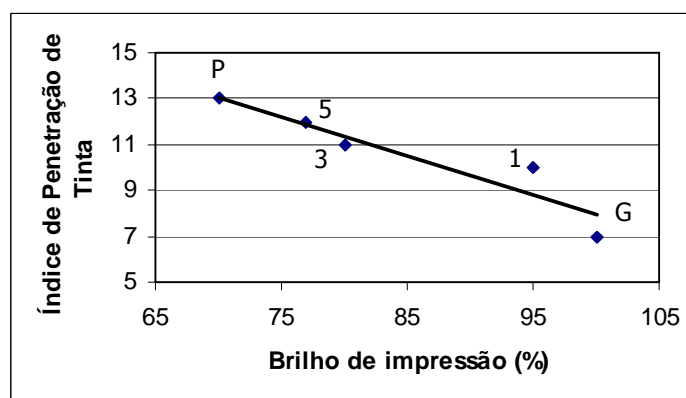


Figura III.5.13 – Relação entre o índice de penetração de tinta e o brilho de impressão em função das formulações dos revestimentos.

Assim, os resultados apresentados mostram o quanto é difícil encontrar uma formulação que satisfaça as exigências em termos de propriedades estruturais, ópticas e de impressão. Globalmente, de todas as formulações, aquela que se apresenta como um melhor compromisso é a 1 (GCC75%:PCC25%).

III.5.3.4. Papéis Revestidos com Aluminas Trihidratadas - Multicamada

Os papéis obtidos são do tipo mate e foram produzidos com duas camadas de revestimento. O pré-revestimento foi realizado com três aluminas trihidratadas (80, 60 e 40) e o revestimento superior com dois carbonatos de cálcio precipitados (PCC-E e PCC-A). Apesar de serem papéis mate permitem obter um brilho de impressão muito elevado, como se pode verificar no gráfico da figura III.5.14, e um brilho de contraste muito forte

(figura III.5.15). O processo tecnológico adotado foi bastante simples e revelou a possibilidade de aplicar apenas um aditivo na calda: o amido. Este foi aplicado em duas concentrações diferentes – diluído (d) e tal qual (tq).

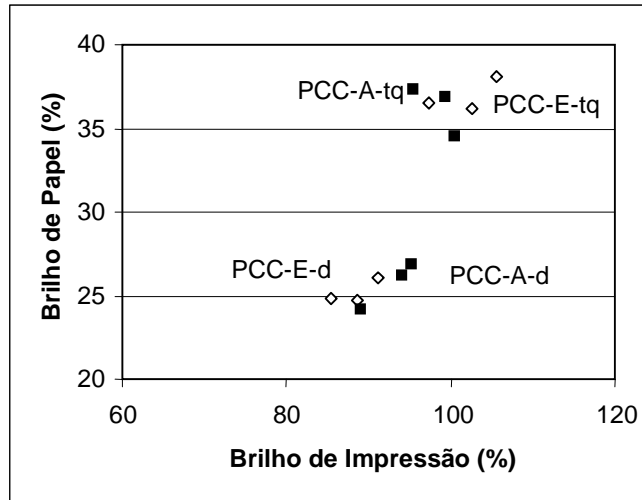


Figura III.5.14 – Relação entre o brilho do papel e o brilho de impressão.

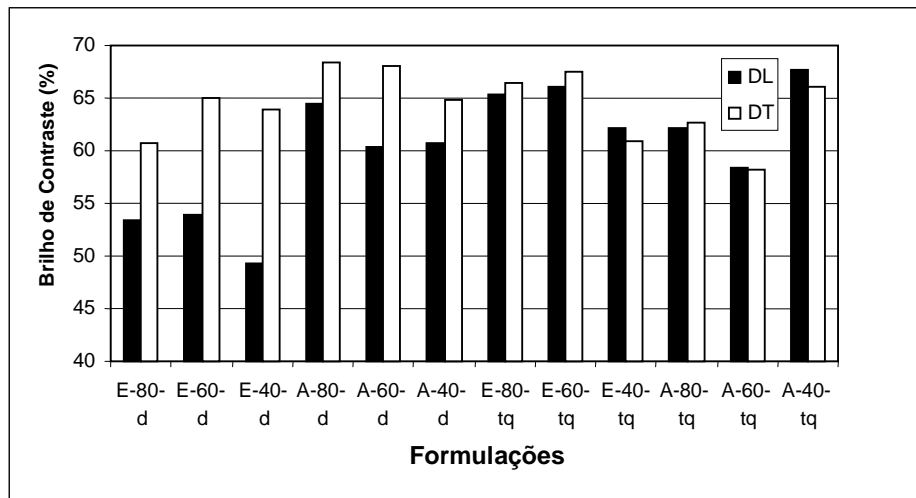


Figura III.5.15 – Variação do brilho de contraste em função das formulações.

Um factor que influencia a transferência de tinta e por consequência o brilho de impressão, para além da rugosidade, é a compressibilidade do papel. O papel deve ser suficientemente compressível para permitir a deposição de um filme de tinta que permita “apagar” as irregularidades do suporte produzindo uma impressão de qualidade com

elevado brilho. Os resultados muito vantajosos destes papéis, em termos de brilho de impressão e de brilho de contraste, devem-se às estruturas macias dos aglomerados de PCCs do revestimento superior que permitem a compressibilidade exigida para uma boa impressão.

Outro factor fundamental para o brilho de impressão é a porosidade do papel, como já foi por diversas vezes referido e o efeito que esta tem sobre a penetração da tinta. É importante que a receptividade da tinta esteja perfeitamente controlada para se obter uma fraca penetração da tinta no interior dos papéis e, conseqüentemente, um bom brilho de impressão e uma perfeita definição do grafismo impresso. O amido mais concentrado (tq) mostra, na figura III.5.16 a sua superioridade relativamente ao amido diluído no que diz respeito aos valores do brilho de impressão apesar do revestimento ser mais poroso. Este melhor desempenho deve-se, possivelmente, ao facto do revestimento ser mais uniforme retendo a tinta de uma forma mais regular.

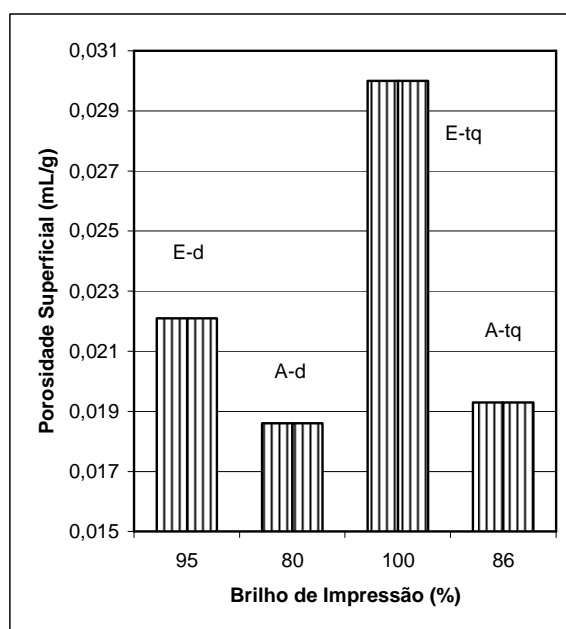


Figura III.5.16 – Relação entre a porosidade superficial e o brilho de impressão (adapt. Rodrigues *et al.*, 2005).

Em resumo, a figura III.5.17 ilustra os valores de 5 características (CEDL, porosidade, brilho de contraste, brilho de impressão e brilho do papel) para os quatro papéis estudados.

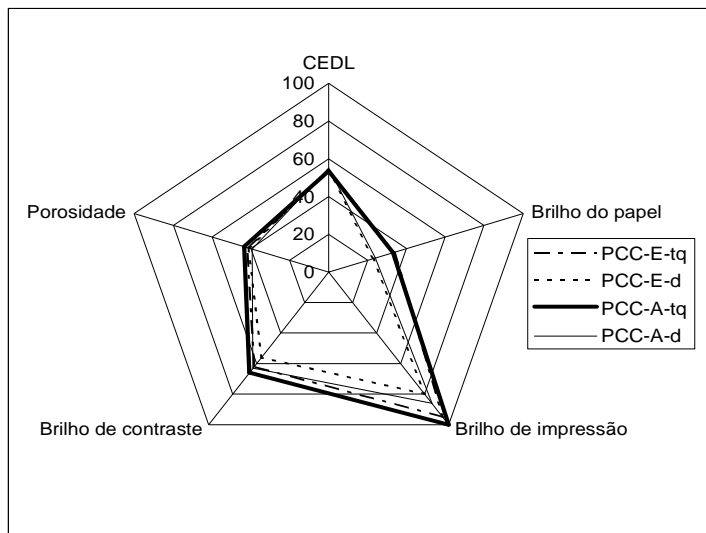


Figura III.5.17 – Resumo das propriedades dos papéis revestidos com PCC-E e PCC-A (Rodrigues *et al.*, 2005).

A propriedade que se destaca neste gráfico é o brilho de impressão com valores muito elevados para todos os papéis. Como o brilho do papel é reduzido para a generalidade dos papéis, os valores do brilho de contraste também são significativos. Em relação à porosidade e à dispersão da luz, os resultados obtidos são muito próximos para todas as amostras e confirmam que estas duas propriedades variam em consonância.

III.5.3.5. Papéis Revestidos com Carbonatos de Cálcio Precipitados

A fim de tentar estabelecer uma relação entre os pigmentos utilizados no revestimento do papel e a qualidade de impressão, foram também caracterizados papéis revestidos com dois carbonatos de cálcio precipitados (PCC-E e PCC-A). Estudou-se a influência do tipo de modificadores reológicos presentes nas caldas de revestimento e das suas concentrações: a CMC250 e a MHPC todos numa concentração de 0,1% em massa relativamente à massa de pigmento seco. Estes papéis foram comparados com um papel revestido com uma calda sem modificador reológico de designação: Ref.

Para estes papéis realizaram-se ensaios convencionais de brilho e de índice de penetração de tinta e determinaram-se parâmetros de avaliação da qualidade de impressão.

A tinta preta tem uma energia de superfície e uma componente polar mais elevadas do que as tintas de cor (tabela III.5.1), pelo que, quando a impressão envolve tinta preta, a polaridade dos papéis torna-se um factor mais relevante. Como os papéis revestidos com

caldas que contêm MHPC, como modificador reológico, têm uma forte componente polar (tabela III.4.6), este modificador apresenta melhor desempenho do que a CMC, quer quando combinado com o PCC-E quer combinado com o PCC-A (figura III.5.18).

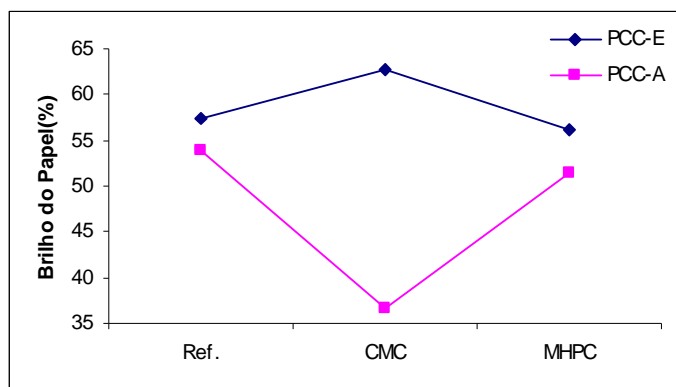


Figura III.5.18 – Brilho do papel em função da composição das caldas de revestimento.

Quanto ao brilho de impressão (figuras III.5.19 e III.5.20) e ao índice de penetração de tinta (figura III.5.21), a MHPC é mais eficaz para papéis revestidos com PCC-E, enquanto a CMC é mais eficaz para papéis com PCC-A, o que não acontece para os resultados de brilho do papel (figura III.5.18). Além disso, para ambos os tipos de papéis, existe uma correlação positiva entre o brilho de impressão e a espessura do revestimento (figura III.5.20), o que confirma que a espessura do revestimento pode ter uma influência muito importante sobre as propriedades de impressão nomeadamente porque interfere com a compressibilidade do papel.

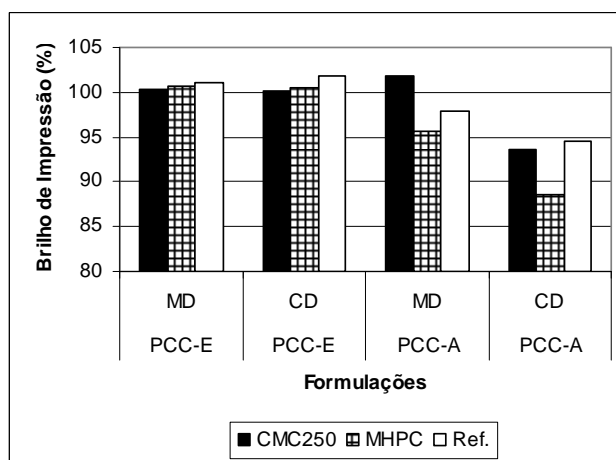


Figura III.5.19 – Brilho de impressão em função da direção de fabrico e da composição das caldas de revestimento.

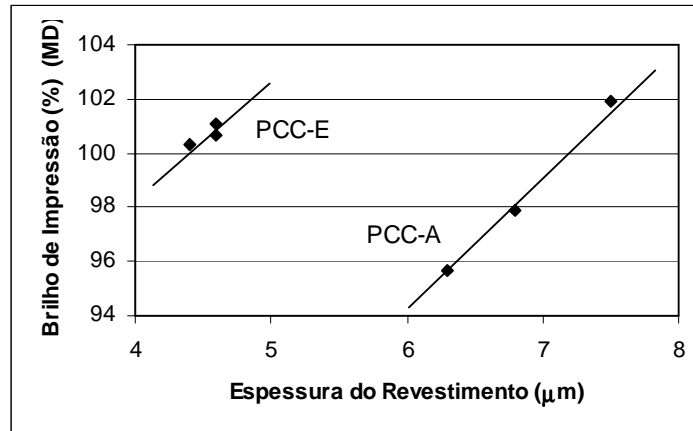


Figura III.5.20 – Correlação entre o brilho de impressão e a espessura do revestimento.

A camada de revestimento correspondente ao PCC-E é muito mais fina do que a correspondente ao PCC-A (figura III.5.20). Isto deve-se à forma das partículas de pigmento: as partículas do PCC-A são aciculares e, apesar da sua tendência para alinhar, têm maiores limitações de empacotamento do que as partículas escalenoédricas, que formam agregados. Neste caso, os pequenos agregados preenchem os espaços entre os grandes agregados e, como resultado, surge uma superfície mais homogênea e mais fina.

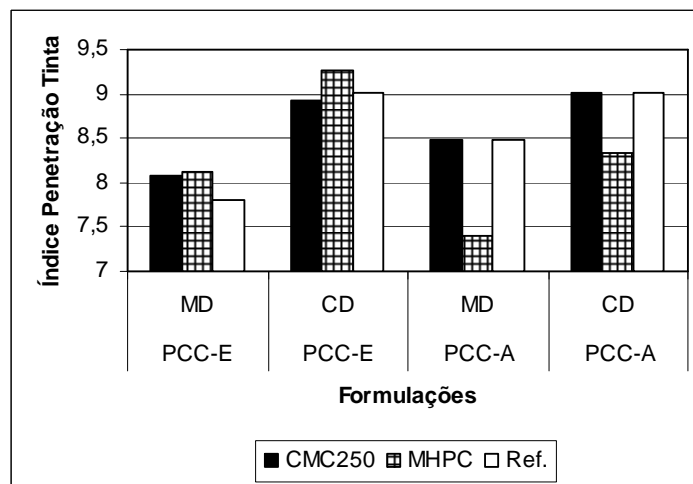


Figura III.5.21 – Índice de penetração de tinta em função da direcção de fabrico e da composição das caldas de revestimento.

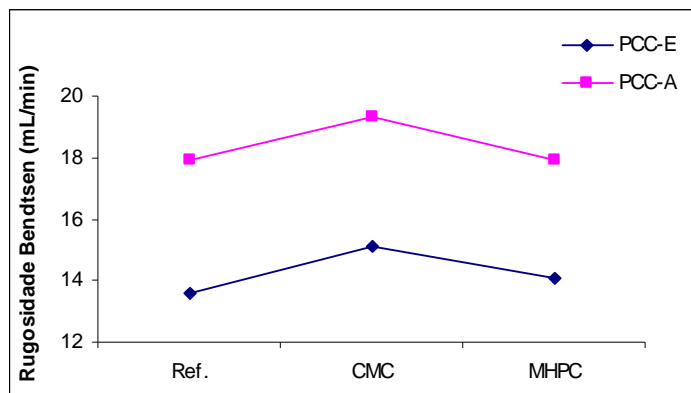


Figura III.5.22 – Macrorugosidade em função da composição das caldas de revestimento.

As diferenças na capacidade de empacotar das partículas explica as disparidades não só na espessura do revestimento, mas também na macrorugosidade do papel, como pode se confirmar na figura III.5.22. É interessante notar que a adição dos modificadores reológicos contribui para um ligeiro aumento da macrorugosidade do papel e que a CMC tem um efeito mais pronunciado sobre a rugosidade do que a MHPC mas ambos contribuem para uma diminuição da microrugosidade (figura III.5.23).

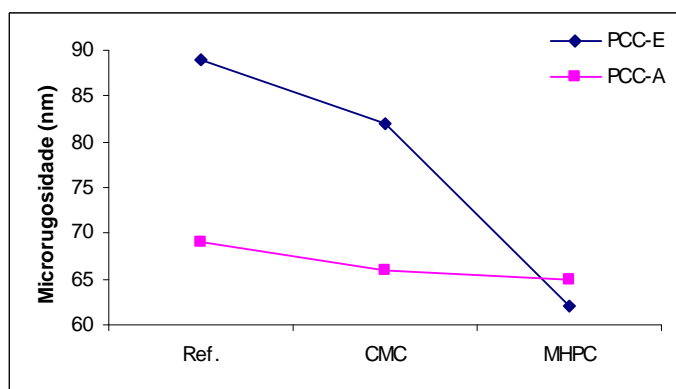


Figura III.5.23 – Microrugosidade em função da composição das caldas de revestimento.

Quanto à densidade óptica da impressão a preto (figura III.5.24), entre os papéis revestidos com os PCCs não existe uma grande diferença, no entanto, o PCC-E apresenta sempre valores ligeiramente superiores. Em relação aos modificadores reológicos, a MHPC tem um melhor desempenho do que a CMC; isto deve-se à maior polaridade da MHPC que, combinada com a grande polaridade da tinta preta, faz com que esta adira

perfeitamente ao papel, contribuindo para uma maior densidade óptica. Não podemos desprezar outros factores como a espessura e a porosidade do revestimento (tabela III.5.3) que influenciam a penetração da tinta. A menor porosidade dos papéis revestidos com o PCC-E (figura III.5.16 e tabela III.5.3) favorece a densidade óptica, porque permite que a tinta fique retida à superfície do papel.

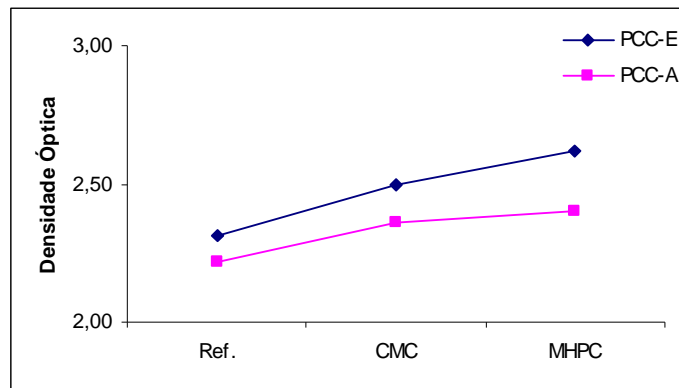


Figura III.5.24 – Densidade óptica da impressão a preto.

Na tabela III.5.3 figura um conjunto de propriedades que foram seleccionadas para caracterizar a estrutura do papel *couché* e que têm forte influência na qualidade da impressão porque afectam a compressibilidade do suporte e a penetração da tinta no seu interior. A porosidade é um parâmetro importante que pode ser controlado, por exemplo, através do uso de modificadores reológicos. Os papéis sem modificador apresentam menor porosidade, para ambos os pigmentos, assim como poros de menor diâmetro esta característica pode tornar-se fundamental para o brilho de impressão, a densidade óptica ou mesmo a definição da impressão.

Tabela III.5.3 – Características dos papéis revestidos.

| Pigmento | Formulação | Porosidade (%) | Diâmetro médio dos poros (μm) | Espessura do revestimento (μm) | RZI | SRI |
|----------|------------|----------------|--|---|------|-------|
| PCC-E | Ref. | 32,85 | 0,151 | 4,6 | 3,11 | 45,62 |
| | CMC | 34,38 | 0,154 | 4,4 | 2,67 | 42,21 |
| | MHPC | 33,74 | 0,153 | 4,6 | 3,46 | 43,77 |
| PCC-A | Ref. | 36,94 | 0,166 | 6,8 | 3,43 | 38,05 |
| | CMC | 38,84 | 0,174 | 7,5 | 3,65 | 44,46 |
| | MHPC | 37,71 | 0,174 | 6,3 | 3,45 | 38,60 |

No que diz respeito ao *Sharpness* e ao *Mottle*, os papéis revestidos com PCC-A são melhores do que os revestidos com PCC-E e a CMC apresenta melhores resultados do que a MHPC (figura III.5.25 e III.5.26). O *Sharpness* está relacionado com a densidade óptica (DO); numa máscara com um elevado valor de DO, a tinta está mais concentrada e leva a que os limites sejam mais perfeitos. Podemos, portanto, considerar que os factores que influenciam a DO podem ser os que influenciam a definição da imagem (nitidez).

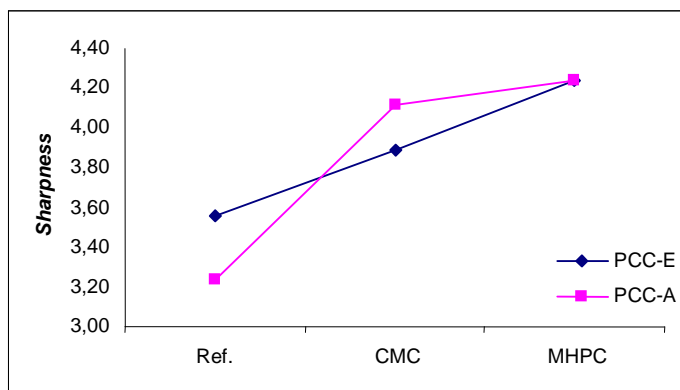


Figura III.5.25 – *Sharpness* em função da composição das caldas de revestimento.

Relativamente ao *Mottle* (figura III.5.26), é lógico considerar que é influenciado, basicamente, pela topografia do papel e, portanto, a rugosidade do papel pode desempenhar uma função importante neste parâmetro. De acordo com os dados apresentados na tabela III.5.3, podemos verificar a existência de uma correlação positiva entre o *Mottle* e o SRI. Os papéis com o pigmento PCC-A têm uma maior macrorugosidade, mas uma menor microrugosidade, enquanto o oposto ocorre para os papéis com o pigmento PCC-E. Isto significa que a superfície dos papéis com o pigmento PCC-E é heterogénea (irregular) e é essa heterogeneidade da superfície que, apesar de apresentar uma elevada DO, proporciona um *mottle* superior. Como os papéis com o pigmento PCC-A possuem valores menores do SRI, estes papéis são mais regulares apresentando uma boa combinação em termos de macro e microrugosidade. Estes resultados parecem apontar para o facto da DO ser afectada essencialmente pela macrorugosidade do papel, enquanto que para o *Mottle*, é a microrugosidade que se assume como o parâmetro importante.

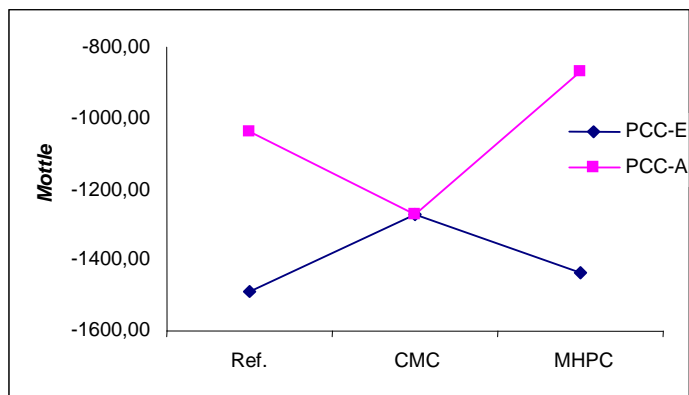


Figura III.5.26 – *Mottle* em função da composição das caldas de revestimento.

Em relação ao *Raggedness* e ao ganho (figuras III.5.27 e III.5.28), que são parâmetros que dizem respeito à perfeição das formas impressas, entre os papéis revestidos com os PCCs não se verifica uma diferença significativa, porém entre os modificadores reológicos observa-se uma disparidade: a MHPC tem uma melhor *performance* do que a CMC. Este melhor desempenho deve-se, provavelmente, mais uma vez, à polaridade da MHPC, que embora fraca, ajuda a fixar a tinta rapidamente.

O *Raggedness* (figura III.5.27) está associado à regularidade da superfície do papel. Assim, no caso dos papéis revestidos com o pigmento PCC-A, a sua maior regularidade topográfica permite uma maior uniformidade na superfície e uma melhor distribuição da tinta em todas as direções, contribuindo para uma maior circularidade.

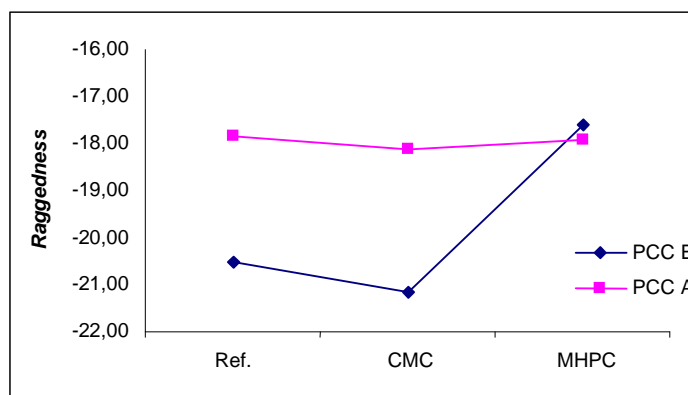


Figura III.5.27 – *Raggedness* em função da composição das caldas de revestimento.

Quanto ao ganho (figura III.5.28), também podemos verificar um melhor comportamento dos papéis revestidos com o pigmento PCC-A. Os papéis revestidos com o pigmento escalenoédrico apresentam uma área impressa mais intensa (facto corroborado pelos resultados da figura III.5.24), no entanto com uma forma menos circular.

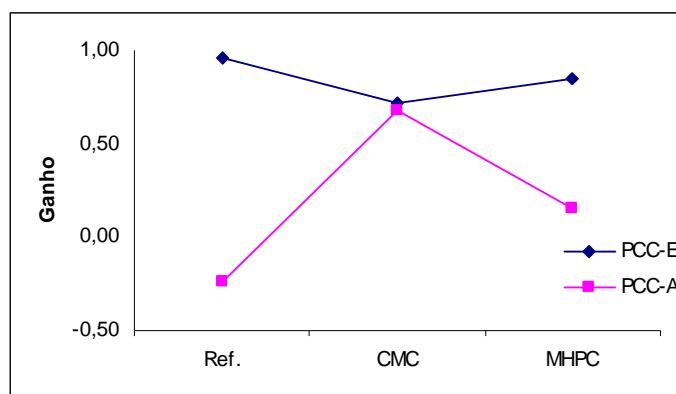


Figura III.5.28 – Ganho em função da composição das caldas de revestimento.

Em resumo, podemos concluir que os papéis revestidos com PCC-E revelam um comportamento superior em termos de densidade óptica e de ganho, e inferior em termos de *Mottle* e *Raggedness*. O comportamento em termos de *Sharpness* é muito semelhante entre os dois conjuntos de papéis. Conclui-se que a superfície do papel deve possuir alguma heterogeneidade de modo a impedir a propagação exagerada da tinta, situação que ocorre nos papéis revestidos com PCC-E. Apesar deste aspecto positivo, as imagens impressas nos papéis revestidos com PCC escalenoédrico, exibem menos circularidade (menos *Raggedness*). Se a maior heterogeneidade da superfície é benéfica por um lado, por outro lado dificulta a formação de uma máscara circular perfeita.

Considerando todos os resultados obtidos, é possível dizer que o papel que tem um melhor desempenho para impressão a jacto de tinta com tinta preta é o revestido com uma calda contendo PCC-E como pigmento e MHPC como modificador reológico.

Para avaliar o comportamento dos diferentes papéis para a impressão a cores, foi determinada a área Gamut, uma ferramenta com elevado potencial, que permite a avaliação de toda a gama de cores que é possível reproduzir com cada um dos papéis.

Os resultados da figura III.5.29, dizem respeito à quantificação da área Gamut para os diferentes papéis. Os que exibem maior potencial para este tipo de impressão são aqueles que possuem valores de área Gamut mais elevados.

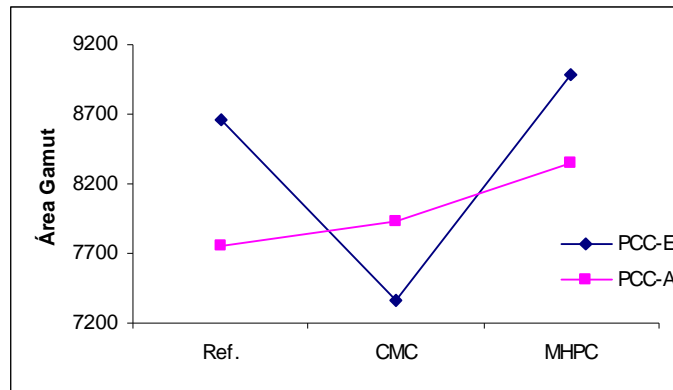


Figura III.5.29 – Área Gamut em função da composição das caldas de revestimento.

Analisando os dados da figura III.5.29, podemos dizer que todos os papéis têm uma elevada área Gamut, sendo que, tal como acontece com a impressão a preto, as formulações com MHPC são aquelas que mostram maior potencial.

O papel revestido com PCC-A e CMC mostrou um resultado inesperado, provavelmente, devido ao facto de este papel ter, ao mesmo tempo, uma elevada energia de superfície e uma componente polar reduzida. De facto, a sua maior característica hidrofóbica parece desempenhar um papel importante na qualidade de impressão.

III.5.4. Conclusões

Os melhores resultados em termos de brilho de impressão e de brilho de contraste nos papéis revestidos com caulino grosseiro foram obtidos com as formulações de CMC35. A mistura dos dois modificadores reológicos, numa concentração de 0,2%, revelou-se uma opção francamente inferior às outras. Esta situação ocorre, provavelmente, por existirem dificuldades de organização entre as cadeias das CMCs tornando as superfícies menos uniformes e, por conseguinte, menos receptivas à tinta. Como o brilho dos papéis revestidos com a calda de 30% de sólidos era reduzido (figura III.3.7), estes papéis têm vantagens sobre os outros no que concerne o brilho de contraste já que as diferenças nos valores dos brilhos de impressão não são muito significativas.

Com o caulino fino, o modificador reológico que proporciona papéis revestidos com uma densidade óptica e uma área Gamut mais elevadas é a CMC250. Em relação ao teor de sólidos das caldas, os papéis revestidos com as caldas mais concentradas são aqueles que apresentam resultados com mais interesse para as impressões a preto devido ao seu carácter mais hidrofóbico (tabela III.4.2).

Quanto às formulações com caulino, PCC e a mistura dos dois onde foram usados os modificadores reológicos CMC35, CMC250 e a mistura 50:50, a CMC35, novamente, representa o melhor compromisso. Com este modificador reológico, é possível alcançar os melhores resultados para os brilhos de impressão e de contraste, tal como nos papéis revestidos com o caulino grosseiro. Verifica-se que a concentração de CMC também influencia as propriedades, existe uma tendência geral para a melhoria das diferentes características com o aumento da concentração. As formulações com CMC35 são as que melhor reflectem esta tendência, seguidas pela mistura e, finalmente, pela CMC250.

Os papéis revestidos com carbonatos de cálcio natural, precipitado e misturas de ambos mostram, claramente, que quanto maior o teor de GCC na calda melhor o brilho de impressão devido à estrutura mais compacta destes papéis que permite a retenção da tinta à superfície. O volume dos poros do revestimento sofre um incremento à medida que aumenta a quantidade de PCC nas caldas dificultando a permanência da tinta na parte superior do revestimento.

No tocante aos papéis multicamada, podemos destacar que os revestimentos com amido mais concentrado tornam as impressões mais brilhantes, independentemente do pigmento utilizado, devido, certamente, à uniformidade da superfície dos papéis e à forma constante como estas retêm a tinta na sua superfície.

Nas propriedades de qualidade de impressão, entre os papéis revestidos com PCC-E e os revestidos com PCC-A não existem tendências nítidas, nem diferenciação significativa. Já entre os modificadores reológicos, pode haver distinção, em particular, nas propriedades em que a polaridade da superfície é importante (caso da impressão com tinta preta), notando-se um melhor desempenho dos papéis em que se aplicou o MHPC. Fazendo uma análise geral, podemos dizer que, para ambos os pigmentos os melhores resultados são obtidos com a formulação que contém MHPC. Na realidade, as formulações com MHPC têm um excelente resultado para três das propriedades estudadas, mas apresentam fracos resultados numa quarta que varia para os dois pigmentos. As propriedades em que o MHPC não apresenta os melhores resultados são: o ganho para os papéis revestidos com o pigmento aragonítico e o *mottle* para os revestimentos com o carbonato de cálcio

escalenoédrico. Estas tendências devem-se às energias de superfície das tintas e da superfície do papel, nomeadamente, a componente polar.

III.5.5. Referências Bibliográficas

Andersson, L., (1995), Some Principles of Coating Formulation em *Paper Coating Additives*, Tappi Press, Atlanta - EUA.

Breda, J., (2001), Estudo do Efeito da Composição da Mistura Fibrosa na Qualidade de Impressão com Jacto de Tinta, Universidade da Beira Interior, Covilhã - Portugal, Tese de Mestrado.

Briggs D., Rance D.G. e Briscoe B.J., (1989), Surface Properties em *Polymer Characterization*, Booth, C. e Price, C. (Eds.), Pergamon Press, Oxford - Reino Unido.

Chinga, G. e Helle, T., (2003), Relationships between the Coating Surface Structural Variation and Print Quality, *Journal Pulp Paper Science*, 29(6): 179-184.

Chinga,G. e Helle, T., (2000), Variations of LWC Paper Surfaces and their Implications for the Printing ink Behaviour, COST Action E11: Characterisation Methods for Fibres and Paper, Grenoble - França, 10 p.

Chinga, G., (2005), Surface Structure Characterization for Mottling Assessment on Coated papers, COST Action E32: Characterization of Paper Surfaces for Improved Printing Paper Grades, Madrid - Espanha, 13 p.

Christiansson, H. e Johansson, P.Å., (2005), MicroGloss by STFI Packforsk – A Way of Measuring Gloss Quality as We Perceive It, STFI-Packforsk AB Product Sheet.

Conceição, S., Santos, N.F. e Velho, J., (2004a), Quality Control of Kaolin/PCC Engineered Pigments for Paper Application: Rheology and Particle Size Distribution, *Proc. 32nd International Geological Congress*, Florença - Itália, 1 p.

Conceição, S., Santos, N.F., Ferreira, J.M.F., Velho, J., (2004b), A Contribution to Understand the Relationship between Coating Colour Rheology and Paper Properties, *Proc. Congreso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel CIADICYP2004*, Córdoba - Espanha, pp 326-330.

Conceição, S., Santos, N.F., Velho, J. e Ferreira, J.M.F., (2002), The Influence of Pigment Particle Properties on Coating Structure and Surface Characteristics, *Proc. CD Congresso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel CIADICYP2002*, Campinas - Brasil, 12 p.

Conceição, S., Santos, N.F., Velho, J. e Ferreira, J.M.F., (2005), Properties of Paper Coated with Kaolin: The Influence of the Rheological Modifier, *Applied Clay Science*, 30: 165-173.

Conceição, S., Santos, N.F., Velho, J., Kholkin, A. e Ferreira, J.M.F., (2003), Relationship between Coating Characteristics (Structure and Surface) and Printability, *Chemical Technology of Wood, Pulp and Paper*, Bratislava - Eslováquia, pp 161-166.

Cui, C., (2005), Image Quality Evaluation: the Data Mining Approach, *Proc. Image Quality and System Performance II*, San Jose – USA, pp 1-11.

Daniel, R.C. e Berg, J.C., (2006), Spreading on and Penetration into Thin, Permeable Print Media: Application to Inkjet Printing, *Advances in Colloid and Interface Science*, 123-126: 439-469.

Eriksen, Ø. e Gregersen, Ø.W., (2005), The Influence of Ink Pigment Penetration and Paper Structure on Print Through, *Nordic Pulp Paper Research Journal*, 20(2):242-246.

Fardim, P., (2002), Papel e Química de Superfície – Parte II – Revestimento e Printabilidade, *O Papel*, Maio 2002, pp 75-83.

Hladnik, A. e Muck. T., (2002), Characterization of Pigments in Coating Formulations for High-end Inkjet Papers, *Dyes and Pigments*, 54: 253-263.

Hladnik, A., (2003), Ink-jet Printing and Image Analysis, Seminário Técnico, Universidade da Beira Interior, Covilhã - Portugal.

Koskela, J.P. e Hormi, O.E.O., (2003), Improving the Printability of Paper with Long-chain Quaternaries, *Appita Journal*, 56(4): 296-300.

Lee, H-K., Joyce, M. e Fleming, P., (2005), Influence of Pigment Particle Size and Pigment Ratio on Printability of Glossy Inkjet Paper Coatings, *Journal of Imaging Science and Technology*, 49(1): 54-60.

- Lorusso, M., (2004), Base Paper Coating Interactions, *Paper Technology*, 45(2):37-41.
- Mendes de Sousa, A.P., Amaral, J.L., Oliveira, N.J., Torre, C., Evtuguin, D., Ferreira, P.J., Campos, M., Moutinho, I., Ramos, A.M., Sousa, S., Simões, R., Velho, J. e Santos, N.F., (2007), Estudo da Interação Tinta-Papel em Impressão Inkjet, *Proc. XX Encontro Nacional da Tecnicelpa*, Tomar - Portugal, pp 109-115.
- MacGregor, M.A., (2001), A Review of the Topographical Causes of Gloss Variation and the Effect on Perceived Print Quality, *Paper Technology*, Dec. 2001, pp 23-34.
- Moutinho, I., Ferreira, P.J. e Figueiredo, M.M., (2007), Impact of Surface Sizing on Inkjet Printing Quality, *Industrial and Engineering Chemical Research*, 46 (19): 6183-6188.
- Moutinho, I., Figueiredo, M.M. e Ferreira, P.J., (2006), Efeito do Tratamento de Superfície da Papel na Qualidade de Impressão, *Proc. CD Congreso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel CIADICYP2006*, Santiago e Valdivia - Chile, 8 p.
- Nutbeem, C., Husband J. e Preston, J., (2005), The Role of Pigments in Controlling Coating Structure, *Proc. 2005 PITA Coating Conference*, Bradford - Reino Unido.
- Oittinen, P. e Saarelma, H., (1998), Printing, Papermaking Science and Technology, vol. 13, Fapet Oy, Helsínquia - Finlândia.
- Oliveira, P., Conceição, S., Santos, N.F., Velho, J. e Ferreira, P.J., (2004), The Influence of Rheological Modifiers on Coated Papers: A Comparison between CMC and MHPC, *Proc. Congreso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel CIADICYP2004*, Córdoba - Espanha, pp 354-359.
- Oliver, J., Chen, J. e Tosto, F., (2001), Impact of Paper Surface Structure on Print Quality, COST Action E11: Characterisation Methods for Fibres and Paper, Espoo - Finlândia.
- Perng, Y-S., Wang, I-C., Yang, W-C. e Lai, M-H., (2008), Application of Talc to Calcium Carbonate-containing Paper Coating Formulations, *Taiwan Journal for Science*, 23(1): 1-11.
- Preston, J., Elton, N., Husband, J., Dalton, J., Heard, P. e Allen, G., (2002), Investigation into the Distribution of Ink Components on Printed Coated Paper Part1: Optical and

Roughness Considerations, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 205: 183-198.

Pruszynski, P., (2003), Recent Developments in Papermaking Chemicals em *Chemical Technology of Wood, Pulp and Paper*, Bratislava - Eslováquia, pp 82-90.

Rodrigues, S.P., Santos, N.F. e Velho, J., (2005), Production de Papiers Mats avec Alumine en Deux Couches, *La Papeterie*, 271: 109-115.

Saari, J., Dimmick, A., Laine, J. e Mueller, K., (2008), Effect of Coating Pigment Choice on Printed Color Gamut, *Proc. PaperCon 08 International Paper Conference*, Dallas - EUA.

Santos, N.F. e Velho, J., (2007), Contact Angle (static and dynamic) in the Evaluation of Printability of Coated Papers, *Proc. IV International Materials Symposium Materiais'2007*, Porto - Portugal, 1 p.

Santos, N.F. e Velho, J., (2008), Multipigments in Coated Papers: Principles and Case Studies, *Proc. CD V Congreso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel CIIADICYP2008*, Guadalajara - México, 8 p.

Santos, N.F., Ferreira, P. e Velho, J., (2006), Influence of PCC on Coating Structure and Print Quality of Coated Papers, *Proc. CD 6th International Paper and Coating Chemistry Symposium 2006*, Estocolmo - Suécia, 1 p.

Santos, N.F., Velho, J. e Ferreira, P., (2007), A Influência das Formulações de Revestimento na Qualidade de Papéis para Impressão Jacto de Tinta, Suplemento Técnico da revista O Papel, Julho 2007, pp 11-18.

Santos, N.F. e Velho, J., (2009), Relationship between Surface Energy and Inkjet Print Quality of Coated Papers with Engineered Kaolin. (Submetido).

Ström, G., (2005), Dye Retention and Print Quality in Inkjet Printing, COST Action E32: Characterisation of Paper Surfaces for Improved Printing Paper Grades, St. Austell - Reino Unido.

Ström, G., Carlsson, G., Schulz, A., (1993), Chemical Composition of Coated Paper Surfaces Determined by Means of ESCA, *Nordic Pulp Paper Research Journal*, 8: 105-112.

- Svanholm, E., (2007), Printability and Ink-Coating Interactions in Inkjet Printing, Universidade de Karlstad, Karlstad - Suécia, Tese de Doutorado.
- Tripathi, P., Joyce, M., Lee, D.I., Fleming, P. e Sugihara, M., (2007), Comparison of the Surface and Print Quality of Curtain and Blade Coated Papers, *Taga Journal*, 3: 203-213.
- Tse, M-K. e Briggs, J.C., (2005), Distinctness of Image (DOI) of Inkjet Photo Papers, *Proc. International Conference on Digital Printing Technologies*, Baltimore - EUA, 8 p.
- Varnell, D.F., (1998), Paper Properties that Influence Inkjet Printing, *Pulp & Paper Canada*, 99(4): 37-42.
- Velho, J. e Santos, N.F., (2004), Coating Structure with Calcium Carbonate Pigments and its Influence on Paper and Print Gloss, *Pulp & Paper Canada* , 105(9): 216-219.
- Velho, J., Santos, N.F. e Ferreira, P.J., (2007), Influência da Formulação da Calda de Revestimento na Qualidade de Impressão de Papéis Finos, *Proc. XX Encontro Nacional da Tecnicelpa*, Tomar - Portugal, pp 159-165.
- Velho, J., Santos, N.F. e Gomes, C., (2000), Quality Control of Mineral Pigment/Coating Blends Displaying Different Mineralogical Structure/Shape, *The microReport – Micromeritics Instrument Corporation*, 11(1): 6-7.
- Velho, J., Santos, N.F. e Gomes, C., (2001), Mineral Filler Pore Structure and Paper Properties, *TAPPI Journal*, 84(12):1-15.
- Velho, J., Santos, N.F., Conceição, S., Ferreira, P.J., Carvalho, M.G. e Ferreira, J.M., (2004), Technical Aspects Relatively to Surface, Structure and Print Characterization of Coated Papers, *Proc. International Conference PulPaper'2004*, Helsínquia - Finlândia, 8 p.
- Wu, W. e Dalal, E., (2005), Perception-based Line Quality Measurement, *Proc. Image Quality and System Performance II*, San Jose - EUA, pp 111-122.
- Zang, Y. e Aspler, J., (1995), The Influence of Coating Structure on the Ink Receptivity and Print Gloss of Model Clay Coatings, *Tappi Journal* , 78(1): 147-154.

Zhang, B., Allebach, J.P. e Pizlo, Z., (2005), An Investigation of Perceived Sharpness and Sharpness Metrics, *Proc. Image Quality and System Performance II*, San Jose - EUA, pp 98-110.

IV. CONCLUSÕES FINAIS

O principal objectivo deste trabalho era aplicar um conjunto seleccionado de técnicas na caracterização de papéis revestidos e estudar os resultados de modo a verificar a viabilidade da sua utilização. Para a concretização deste objectivo, focalizámos o estudo em papéis revestidos com uma ou duas camadas e utilizámos os seguintes pigmentos: carbonatos de cálcio naturais e precipitados, caulinos e aluminas trihidratadas. Estes foram aplicados individualmente e em lotações em caldas de revestimento onde variaram os ligantes e os modificadores reológicos. A caracterização dos papéis centrou-se em propriedades que, de algum modo, afectam a sua aptidão à impressão. A interacção tinta papel é um fenómeno que está, principalmente, relacionado com a superfície do papel de modo que o estudo da topografia assumiu uma certa importância sendo esta avaliada por vários métodos e a várias escalas. Uma finalidade secundária desta investigação era definir das caldas de revestimento utilizadas as mais interessantes para produzir papéis destinados à impressão, especialmente, a jacto de tinta.

Não se conseguiu cumprir o objectivo de eleger a calda óptima apesar dos resultados muito satisfatórios da mistura (80:20) de carbonato de cálcio precipitado de hábito escalenoédrico com caulino que permitiram um pedido provisório de patente. Os resultados mostraram como é complexa a tarefa de encontrar uma formulação que satisfaça as exigências em termos de propriedades estruturais, químicas, ópticas e de imprimabilidade do papel.

Ao longo deste trabalho, verificou-se, por várias vezes, que os modificadores reológicos não têm a mesma influência em todas as formulações nem quando o pigmento é o mesmo. Nas propriedades de imprimabilidade, por exemplo, as formulações com a CMC35 apresentaram os melhores resultados para os papéis revestidos com as caldas de caulino grosseiro enquanto para o caulino fino as caldas que originaram melhores papéis foram

aquelas em que se utilizou a CMC250. A granulometria dos pigmentos tem aqui um papel relevante porque influencia a forma como as partículas minerais interagem com as cadeias dos modificadores reológicos. Em relação às formulações com carbonato de cálcio precipitado, caulino e a mistura (80:20), dos dois modificadores a CMC35, representa mais uma vez, a melhor opção. Com este modificador reológico, conseguem-se os melhores resultados para as macro e microrugosidades, para os brilhos de impressão e de contraste. Porém, os papéis obtidos com esta formulação foram os menos eficazes em termos de brilho do papel.

Tal como os modificadores reológicos, a concentração de sólidos das caldas de revestimento não tem sempre a mesma interferência nas propriedades dos papéis. Esta intervenção depende da granulometria, da forma das partículas do pigmento e, conseqüentemente, do seu índice de empacotamento. Apesar destas duas variáveis das caldas não influenciarem, de uma forma constante, os resultados, é óbvio que exercem uma influência nítida nas propriedades químicas da superfície dos papéis revestidos.

Para além destes, outros aspectos como a reologia da calda ou a topografia da superfície influem nas características químicas da superfície dos papéis. A reologia porque afecta o modo como as cadeias poliméricas do modificador reológico e as partículas de pigmento se distribuem na camada de revestimento e a topografia porque é uma característica que tem um efeito não só na medição das propriedades químicas da superfície como na forma como a tinta de impressão se espalha e é retida à superfície do papel.

As propriedades topográficas dos papéis revestidos são influenciadas pelas propriedades intrínsecas dos pigmentos minerais e dos modificadores reológicos. Por exemplo, no caso dos papéis revestidos com duas camadas e com amido como ligante, que podem ser considerados papéis de baixo brilho (mates), verificaram-se divergências evidentes. Os revestimentos, superiores foram realizados com PCC-E e PCC-A, aqueles em que se utilizou PCC-E conferiram ao papel características superiores ao nível da rugosidade que naturalmente, se reflectiram ao nível das propriedades ópticas nomeadamente no brilho.

A caracterização dos vários papéis revelou a complexidade do estudo da topografia e das suas interacções. A determinação da microrugosidade é complicada, por isso torna-se vantajosa a utilização de diferentes processos, como as perfilometrias mecânica e óptica, para se conseguir uma abordagem alargada desta propriedade. Verificou-se que para a maioria dos papéis a correlação entre micro e macrorugosidades é problemática, salvo em situações pontuais, tornando, por vezes, as explicações difíceis ou mesmo impossíveis.

Ainda em relação à topografia, os índices de rugosidade propostos (SRI e RZI) mostraram-se bastante sensíveis à topografia dos papéis e revelaram boas correlações com o brilho do papel apesar da complexidade desta propriedade. Depois do que observámos, neste trabalho, podemos, no limite, concluir que as observações macroscópicas não são as mais adequadas para analisar o brilho do papel revestido e por isso as técnicas usadas a micro e nano escalas tornam-se ferramentas com elevado potencial.

No que diz respeito à metodologia proposta para a análise dos papéis revestidos por AFM, esta é uma técnica que provou ser eficiente pois permitiu uma avaliação superficial que se relaciona bem com o brilho do papel permitindo, de alguma forma prever o brilho a partir da topografia. Os índices determinados necessitam de ser estudados mais aprofundadamente de forma a melhorar a complexa tarefa de caracterizar a superfície do papel.

Os resultados mostraram o potencial de cada uma das técnicas de avaliação seleccionadas neste estudo, suas vantagens e limitações, modo de trabalho e que tipos de interpretações se podem fazer de cada uma.

Desenvolvemos novos índices e apresentámos correlações entre diversas propriedades dos papéis com ênfase para as topográficas. Nenhuma das técnicas é, por si só, completa, de cada uma obtêm-se informações parcelares de modo que é importante a utilização de todas elas para um conhecimento mais profundo do papel. Para além desta necessidade que obriga a um esforço logístico importante, é de salientar que a maior dificuldade se encontra na interpretação dos dados e na sua descodificação.

Nos papéis revestidos é importante a qualidade de impressão, esta é, sem dúvida, a sua principal utilização. A metodologia adoptada na caracterização da energia de superfície revelou-se útil tendo-se conseguido obter correlações quer com as propriedades topográficas quer com as propriedades de imprimabilidade.

Finalmente, a investigação desenvolvida mostrou o imenso campo de trabalho que se tem pela frente no estudo dos papéis revestidos. Para um conhecimento mais pormenorizado dos seus diferentes aspectos, estruturais, ópticos, químicos e de impressão, existe a necessidade de se recorrer a um grande número de técnicas de análise de elevado grau de sofisticação constituindo o desafio que se pretende desenvolver no futuro.