



UNIVERSIDADE DA BEIRA INTERIOR  
Engenharia

# Estudo da interação tinta/papel na impressão *inkjet*

Sónia Cristina Lopes de Sousa

Tese para obtenção do Grau de Doutor em  
**Engenharia do Papel**  
(3º ciclo de estudos)

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Doutora Ana Maria Matos Ramos  
Coorientador: Doutor António de Oliveira Mendes

Covilhã, junho de 2012



# Agradecimentos

Ao finalizar esta tese, não quero deixar de manifestar o meu reconhecimento a todas as pessoas que, de alguma forma, contribuíram para que este trabalho chegasse a bom termo e prestar-lhes o meu mais sincero agradecimento.

Agradeço à minha orientadora, Professora Doutora Ana Ramos, por toda a colaboração e orientação, pelo apoio laboratorial em momentos cruciais do desenvolvimento deste trabalho, pela amizade e por todas as sugestões que contribuíram para a melhoria desta tese.

Ao Doutor António Mendes, meu coorientador, agradeço toda a colaboração prestada nos ensaios realizados no Centro de Ótica da Universidade da Beira Interior. Obrigada pela cedência dos sistemas implementados para a análise da interação tinta/papel, pela paciência que teve na transmissão dos princípios básicos de funcionamento dos sistemas e pelo acompanhamento constante na execução dos ensaios.

Agradeço à Unidade de Materiais Têxteis e Papeleiros da Universidade da Beira Interior, na pessoa do seu coordenador, Professor Doutor Manuel J. Santos Silva, em especial ao grupo de investigadores da área do papel, por me ter acolhido durante a realização da maior parte deste trabalho.

Ao RAIZ - Instituto de investigação da Floresta e Papel, em particular ao Eng.º José Luís Amaral e ao Eng.º Mendes de Sousa, agradeço todas as facilidades concedidas na realização de ensaios fundamentais à concretização dos objetivos deste trabalho, nomeadamente, a utilização da revestidora piloto, a análise da penetração dinâmica de água, a avaliação da topografia de superfície e a impressão dos papéis. Agradeço, também, a disponibilização do papel base e do amido, matérias-primas indispensáveis à execução do trabalho, assim como, o financiamento concedido pelo período de três meses. Ao técnico José Carlos, o meu agradecimento pela colaboração prestada na realização dos ensaios de modificação química da superfície do papel, realizados na revestidora piloto.

Ao Centro de Ótica da Universidade da Beira Interior, nomeadamente ao seu coordenador, Professor Doutor Paulo Torrão Fiadeiro, agradeço a facilidade de acesso e utilização dos seus equipamentos.

Agradeço ao Centro de Materiais e Tecnologias da Construção (C-MADE) da Universidade da Beira Interior, nomeadamente ao seu coordenador, Professor Doutor João P. Castro Gomes, pela disponibilização do porosímetro de mercúrio e por todo o apoio prestado.

Agradeço à Faculdade de Ciências da Saúde (FCS) da Universidade da Beira Interior, em particular ao Dr. António Pedro T. Cabral, pelas facilidades concedidas na utilização de equipamento e material. Um agradecimento especial à Dr.<sup>a</sup> Catarina Ferreira pelo apoio prestado na preparação das amostras de papel em parafina.

Agradeço ao *Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement* (LCPME), do *Centre National de la Recherche Scientifique* (CNRS) / *Université Henri Poincaré* (UHP), de *Nancy*, pela realização dos ensaios XPS.

Ao Doutor José Gamelas, do Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra, agradeço a revisão do texto referente à análise da composição química da superfície dos papéis por XPS.

Aos Mestres Ângelo Luís e Nuno Gil agradeço todas as sugestões, apoio laboratorial e as palavras de incentivo.

Aos meus Pais e Irmã, agradeço o carinho e a força que sempre me deram.

A todos os que, embora não explicitamente mencionados, me ajudaram a cumprir os objetivos traçados, o meu agradecimento.

O trabalho apresentado nesta tese foi realizado no âmbito do projeto QREN/PADIS/5348, cofinanciado pelos fundos FEDER - Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional através do COMPETE - Programa Operacional Factores de Competitividade.

# Resumo

As tintas para impressão *inkjet* são pouco viscosas e possuem baixa tensão superficial, o que exige ao papel características controladas de absorção e mecanismos de fixação, na superfície, da substância que confere cor, de modo a obter-se uma imagem bem definida e com elevada densidade de impressão. Através dos tratamentos de superfície do papel, é possível modificar características que determinam a interação entre a tinta e o papel, como a energia de superfície, a porosidade e a rugosidade, as quais influenciam a qualidade de impressão. Esta tese tem como principal objetivo determinar os fenómenos de interação tinta/papel que contribuem para a qualidade de impressão *inkjet*. O conhecimento destes fenómenos permitirá otimizar os tratamentos de superfície, com vista ao melhoramento da qualidade de impressão *inkjet* em papéis não revestidos.

A modificação da superfície do papel foi realizada através da aplicação de formulações preparadas com compostos químicos comerciais. Os papéis modificados foram caracterizados quanto às seguintes propriedades: espessura, porosidade aparente, permeabilidade ao ar, lisura Bekk, parâmetros de rugosidade obtidos por perfilometria ótica, opacidade, brancura, análise de penetração dinâmica de água, energia de superfície e respetivas componentes dispersiva e polar. Foi ainda analisada a composição química da superfície dos papéis através de XPS, permitindo conhecer a quantidade relativa dos elementos presentes na superfície, assim como, as ligações químicas envolvidas no carbono e no azoto detetado. Os resultados obtidos mostraram que as modificações realizadas tiveram um enorme impacto nas propriedades químicas dos papéis, nomeadamente nos parâmetros relativos à energia de superfície e na composição química, enquanto as propriedades estruturais, a topografia de superfície e as propriedades óticas sofreram apenas ligeiras alterações.

De modo a avaliar o efeito das modificações realizadas na qualidade de impressão, os papéis foram impressos em duas impressoras que utilizam tintas de cor de natureza distinta, permitindo, assim, estudar o comportamento das tintas base corante e base pigmento. A avaliação da qualidade de impressão compreendeu a medição dos seguintes parâmetros: densidades óticas de impressão do preto, ciano, magenta e amarelo; área *gamut*; *chroma*; largura, *raggedness* e *blur* da linha preta; *inter color bleed*; ganho e circularidades dos pontos preto e magenta. Verificou-se que, a retenção da tinta à superfície do papel, resultante do controlo do espalhamento e absorção, proporciona elevada qualidade de impressão. Para tal é necessário que o papel possua uma certa rugosidade, baixa energia de superfície e componente polar significativa. No caso das tintas base corante, a carga catiónica na superfície do papel é preponderante no que concerne às propriedades de cor.

É importante conhecer quais os parâmetros que afetam o processo de absorção e espalhamento da tinta, e a forma como estes processos influenciam os parâmetros de avaliação da qualidade de impressão, de modo a controlar estes mecanismos e assim otimizar a qualidade de impressão. Neste trabalho foi avaliada a dinâmica de interação entre gotas de tinta preta e magenta, provenientes dos tinteiros das impressoras usadas nos testes de impressão, e a superfície de alguns dos papéis modificados. Os resultados mostraram que o espalhamento das gotas de tinta preta é principalmente determinado pela energia de superfície dos papéis, enquanto que o espalhamento das gotas de tinta magenta é influenciado pela permeabilidade ao ar. No que diz respeito à absorção da tinta, verifica-se a existência de uma relação inversa entre a permeabilidade ao ar e variação da profundidade de penetração ao longo do tempo. No entanto, dado o coeficiente de correlação moderado, supõe-se que os parâmetros físico-químicos interfiram também no processo de penetração. Observou-se que, os papéis que registam maior área de espalhamento máximo das gotas de tinta preta, tendem a originar pior qualidade de impressão no que concerne aos seguintes parâmetros: largura e *raggedness* da linha, e ganho do ponto preto.

Os resultados obtidos podem ser aplicados pela indústria de papel, e podem também servir de base a futuros estudos de espalhamento e absorção de gotas de tinta.

## Palavras-chave

Absorção da tinta, corantes, espalhamento da tinta, qualidade de impressão, *inkjet*, pigmentos, tratamentos de superfície.

# Abstract

Inkjet inks have low viscosity and low surface tension, which requires controlled absorption characteristics and mechanisms for colorant fixation at the paper surface, so as to obtain an image with high sharpness and high optical print density. By the paper surface treatments, it is possible to modify the characteristics that determine the interactions between the ink and paper, such as surface energy, roughness and porosity, which influences the print quality. The main objective of this thesis is to determine the ink/paper interaction phenomena that contribute to inkjet print quality. The knowledge of these phenomena enable to optimize the surface treatment in order to improve inkjet print quality in uncoated papers.

The paper surface modification was carried out by the application of the formulations prepared with commercial chemical compounds. The modified papers were characterized in terms of the following properties: thickness, apparent porosity, air permeability, Bekk smoothness, roughness parameters accessed by optical profilometry, opacity, brightness, dynamic analysis of water penetration, surface energy and their dispersive and polar components. Chemical composition of the paper surface was also determined by XPS analysis in order to identify the relative amounts of the different chemical elements present on the surface, as well as the chemical bonds involved in detected carbon and nitrogen. The results showed the high impact of the chemical modifications on the chemical properties of the papers, particularly in parameters related to surface energy and chemical composition. On the other hand, the structural properties, surface topography and optical properties are only slightly changed by the treatments carried out.

In order to evaluate the effect of modifications in print quality, papers were printed in two printers using color inks of different nature, which enable both dye-based and pigment-based inks to be analyzed. Print quality evaluation comprises the measurement of the following parameters: optical print density of the black, cyan, magenta and yellow printings; gamut area; chroma; black line width, raggedness and blur; inter color bleed; black and magenta dot gain and circularity. It was found that ink retention on paper surface, in terms of spreading and absorption, is the key factor for achieving high print quality. For that, the paper must have some roughness, low surface energy and significant polar component. For the case of dye-based inks, cationic charge at the paper surface is preponderant concerning color properties.

It is important to understand which parameters affect the absorption and spreading processes, and how these influence the print quality parameters, to be able to control these mechanisms and thus optimize the print quality. A study of the dynamic interaction of black and magenta ink drops into paper surface was made in this work. The results shown that the spreading of black ink drops is mainly determined by the surface energy of the papers, while

for the magenta ink drops, spreading is influenced by the air permeability. Concerning the ink absorption, it appears that there is an inverse relationship between the air permeability and time-dependency of penetration depth. However, since the correlation coefficient is moderate, it is assumed that the physico-chemical parameters also interfere in the penetration process. It was observed, that the papers which exhibit higher maximum spreading area of the black ink drops tend to give poorer print quality regarding the following parameters: line width and raggedness, and black dot gain.

The results are applicable to paper industry and can be used as a base for future studies of spreading and absorption.

## **Keywords**

Ink absorption, dyes, ink spreading, print quality, inkjet, pigments, surface treatments.

# Índice

Agradecimentos .....	iii
Abstract.....	vii
Índice .....	ix
Lista de Figuras .....	xi
Lista de Tabelas.....	xv
Lista de símbolos e abreviaturas.....	xvii
Capítulo 1 - Contexto, objetivos e organização da tese .....	1
Capítulo 2 - Introdução geral .....	4
2.1 - Tecnologia e tintas de impressão <i>inkjet</i> .....	4
2.1.1 - Aplicações .....	5
2.1.2 - Tecnologia <i>inkjet</i> .....	6
2.1.3 - Tintas <i>inkjet</i> .....	9
2.2 - Papel .....	13
2.2.1 - Papéis para impressão <i>inkjet</i> .....	14
2.2.2 - Tratamentos de superfície .....	17
2.3 - Imprimabilidade.....	23
2.3.1 - Caracterização das propriedades do papel.....	24
2.3.2 - Qualidade de impressão .....	37
2.4 - Interação tinta/papel .....	41
2.4.1 - Interações químicas .....	41
2.4.2 - Espalhamento e absorção.....	42
2.4.3 - Avaliação da penetração da tinta .....	47
Capítulo 3 - Modificação química da superfície do papel.....	49
3.1 - Introdução .....	49
3.2 - Materiais e métodos.....	49
3.3 - Resultados e discussão.....	54
3.4 - Conclusões .....	67
Capítulo 4 - Efeito da modificação química da superfície do papel na qualidade de impressão <i>inkjet</i> .....	69
4.1 - Introdução .....	69
4.2 - Materiais e métodos.....	69
4.3 - Resultados e discussão.....	72
4.4 - Conclusões .....	89
Capítulo 5 - Dinâmica de interação tinta/papel na impressão <i>inkjet</i> .....	92
5.1 - Introdução .....	92
5.2 - Materiais e métodos.....	92
5.3 - Resultados e discussão.....	97
5.4 - Conclusões .....	120

Capítulo 6 - Conclusões gerais e perspectivas .....	123
Referências .....	128
ANEXOS .....	147
Anexo I - Análise da composição química da superfície dos papéis por XPS .....	149
Anexo II - Ângulos de contacto .....	151
Anexo III - Princípio de medida dos parâmetros de qualidade de impressão da linha e dos pontos .....	152
Anexo IV - Parâmetros técnicos de avaliação da qualidade de impressão <i>inkjet</i> .....	155
Anexo V - Parâmetros resultantes da dinâmica de interação tinta/papel .....	159

# Lista de Figuras

Figura 2.1 - Aplicações da tecnologia de impressão <i>inkjet</i> : a) microesferas que podem ser carregadas com fator de crescimento do nervo; b) pontos de 500 $\mu\text{m}$ de um díodo polimérico emissor de luz; c) sistema de guias de onda óticas (MicroFab, 2011). ....	5
Figura 2.2 - Categorias e subcategorias da tecnologia de impressão <i>inkjet</i> (adaptado de Stanton, 2007). ....	6
Figura 2.3 - Princípio de funcionamento do sistema <i>inkjet</i> de fluxo contínuo (adaptado de Martin <i>et al.</i> , 2008). ....	7
Figura 2.4 - Princípio de funcionamento do sistema de impressão DOD: a) térmico; b) piezoelétrico (adaptado de Stanton, 2007); c) eletrostático (adaptado de Martin <i>et al.</i> , 2008). ....	8
Figura 2.5 - Mecanismo de secagem de uma gota de tinta aquosa num papel comum (adaptado de Le, 1998). ....	11
Figura 2.6 - Perfil 2D e definição dos parâmetros $R_p$ , $R_v$ e $R_t$ (adaptado de Gadelmawla <i>et al.</i> , 2002). ....	25
Figura 2.7 - Curva diferencial e cumulativa da distribuição do tamanho de poros, obtidas por porosimetria de mercúrio. ....	28
Figura 2.8 - Balanço de forças que originam o ângulo de contacto (adaptado de Grundke, 2001). ....	29
Figura 2.9 - Esquema da célula de medida com sensores de ultrassons de um instrumento utilizado na análise de penetração dinâmica (adaptado de Hickey <i>et al.</i> , 2004). ....	32
Figura 2.10 - Representação esquemática da atenuação dos ultrassons (vista de corte da amostra) (adaptada de Hickey <i>et al.</i> , 2004). ....	33
Figura 2.11 - Curva típica da análise de penetração dinâmica da água em papel colado e não colado (adaptado de Emtec, 2011). ....	34
Figura 2.12 - Interações da luz com o papel (adaptado de Vaarasalo, 1999). ....	36
Figura 2.13 - Padrão de impressão para avaliação dos parâmetros técnicos de qualidade de impressão <i>inkjet</i> (adaptado de Trehoult, 2007). ....	38
Figura 2.14 - Modelo de cor CIELAB (Adobe, 2012). ....	39
Figura 2.15 - Ilustração da sequência de eventos que ocorrem após o impacto da gota no substrato (adaptado de Derby, 2010). ....	43
Figura 3.1 - Imagem da revestidora piloto com secagem por infravermelho (a) e pormenor do sistema de rolos (b, c) (adaptado de Mathis, 2012). ....	52
Figura 3.2 - Quantidade relativa de cada elemento obtida por XPS para os vários papéis (a imagem inferior é uma ampliação da imagem superior, sem a representação dos elementos C e O). ....	59

Figura 3.3 - Espectros XPS na região C1s para o papel base e para dois papéis modificados (Intensidade $\times 10^2$ ).....	60
Figura 3.4 - Espectros XPS na região N1s do papel base e dos papéis modificados com compostos químicos que contêm azoto na sua estrutura (Intensidade $\times 10^1$ ).....	63
Figura 3.5 - Representação dos valores de energia de superfície, componente dispersiva e polar para os vários papéis. ....	64
Figura 3.6- Curvas da penetração dinâmica da água nos diferentes papéis.....	66
Figura 4.1 - Área <i>gamut</i> e densidades óticas de impressão do preto (K), ciano (C), magenta (M) e amarelo (Y) dos papéis impressos na impressora Lexmark X-8350.....	73
Figura 4.2 - Área <i>gamut</i> e densidades óticas de impressão do preto (K), ciano (C), magenta (M) e amarelo (Y) dos papéis impressos na impressora HP Photosmart B8850. ....	74
Figura 4.3- Relações entre área <i>gamut</i> e densidades óticas de impressão para a impressora Lexmark X-8350 (imagem topo) e para a impressora HP Photosmart B8850 (imagem inferior).....	75
Figura 4.4 - Saturação das áreas impressas a ciano, magenta e amarelo, utilizando as impressoras Lexmark X-8350 e HP Photosmart B8850. ....	76
Figura 4.5 - Imagem ampliada da impressão do ciano e do magenta (100%) no mesmo papel, utilizando as impressoras Lexmark X-8350 e HP Photosmart B8850. ....	77
Figura 4.6 - Densidade ótica de impressão do preto nos diferentes papéis impressos nas impressoras Lexmark X-8350 e HP Photosmart B8850. ....	77
Figura 4.7 - Área <i>gamut</i> dos vários papéis impressos nas impressoras Lexmark X-8350 e HP Photosmart B8850.....	78
Figura 4.8 - Imagem ampliada da impressão do vermelho no papel modificado com amido, usando as impressoras Lexmark X-8350 e HP Photosmart B8850. ....	79
Figura 4.9 - Gráficos relativos aos parâmetros de avaliação da qualidade das linhas nos vários papéis impressos nas impressoras Lexmark X-8350 e HP Photosmart B8850. ....	80
Figura 4.10 - Imagem da linha preta em campo branco (papel) para o papel FR1 (a) e FR4.1 (b), impressos nas impressoras Lexmark X-8350 (1) e HP Photosmart B8850 (2). ....	81
Figura 4.11 - Ganho dos pontos preto e magenta resultantes da impressão dos papéis nas impressoras Lexmark X-8350 e HP Photosmart B8850. ....	82
Figura 4.12 - Imagem da impressão dos pontos preto e magenta no papel linha FR4.1, utilizando as impressoras Lexmark X-8350 (1) e HP Photosmart B8850 (2).....	83
Figura 4.13 - Circularidade dos pontos preto e magenta resultantes da impressão dos vários papéis com as impressoras Lexmark X-8350 e HP Photosmart B8850.....	83
Figura 4.14 - Diagrama das variáveis (em cima) e das amostras (em baixo) no plano PC1-PC2, resultante do sistema constituído pelas propriedades dos papéis e pelos parâmetros de qualidade de impressão obtidos com a impressora Lexmark X-8350.....	84

Figura 4.15 - Diagrama das variáveis (em cima) e das amostras (em baixo) no plano PC1-PC2, resultante do sistema constituído pelas propriedades dos papéis e pelos parâmetros de qualidade de impressão obtidos com a impressora HP Photosmart B8850. ....	88
Figura 5.1 - Imagem do sistema ótico experimental usado na análise da dinâmica de interação tinta/papel. ....	94
Figura 5.2 - Imagem do sistema utilizado para avaliar a penetração da gota de tinta na estrutura do papel. ....	97
Figura 5.3 - Curvas de distribuição de tamanhos de poros nos vários papéis analisados. ....	97
Figura 5.4 - Evolução do ângulo de contacto formado entre as gotas de tinta preta Lexmark X-8350 (à esquerda) e HP Photosmart B8850 (à direita) e a superfície dos papéis analisados. ....	100
Figura 5.5 - Variação do volume, normalizado, das gotas de tinta preta Lexmark X-8350 (à esquerda) e HP Photosmart B8850 (à direita) nos vários papéis analisados. ....	100
Figura 5.6 - Variação da área, normalizada, das gotas de tinta preta Lexmark X-8350 (à esquerda) e HP Photosmart B8850 (à direita) nos papéis analisados. ....	100
Figura 5.7 - Variação da área de absorção radial, normalizada, das gotas de tinta preta Lexmark X-8350 (à esquerda) e HP Photosmart B8850 (à direita) nos vários papéis analisados. ....	101
Figura 5.8 - Comportamento da gota de tinta preta Lexmark (à esquerda) e HP Photosmart (à direita) na superfície dos papéis FR1, FR3.2 e FR4.2, segundo duas vistas laterais (sentido máquina e sentido transversal) e segundo a vista de topo. ....	102
Figura 5.9 - Valores iniciais do ângulo de contacto e da área normalizada da gota de tinta preta Lexmark X-8350 e HP Photosmart B8850, obtidos nos diferentes papéis. ....	103
Figura 5.10 - Relações entre ângulo de contacto com água (esquerda) e componente polar da energia de superfície (direita), com a área de espalhamento inicial das gotas de tinta preta Lexmark X-8350 e HP Photosmart B8850. ....	104
Figura 5.11 - Área de espalhamento máximo da gota e área de absorção radial final (normalizadas), resultantes da interação dinâmica entre as gotas de tinta preta Lexmark e HP Photosmart e a superfície dos papéis. ....	105
Figura 5.12 - Energia de superfície dos papéis em função da área de espalhamento máximo da gota de tinta preta Lexmark X-8350 e HP Photosmart B8850. ....	106
Figura 5.13 - Volume não absorvido de tinta pelos diferentes papéis, no final dos 10 s de ensaio (valores na tabela V.1 do Anexo V). ....	107
Figura 5.14 - Ajuste à lei de potência para o raio da gota formado pela tinta preta Lexmark X-8350 (à esquerda) e HP Photosmart B8850 (à direita), nos vários papéis. ....	108
Figura 5.15 - Relação entre a área de espalhamento máximo da gota e a constante c obtida na determinação da cinética de espalhamento. ....	108
Figura 5.16 - Imagens das secções transversais no centro da área ocupada pela gota de tinta preta após secagem. ....	109

Figura 5.17 - Evolução da profundidade de penetração da gota de tinta preta Lexmark X-8350 (à esquerda) e HP Photosmart B8850 (à direita) nos vários papéis. ....	110
Figura 5.18 - Relação entre o volume absorvido no final dos 10 s e a constante $k$ . ....	111
Figura 5.19 - Relação entre a permeabilidade ao ar dos papéis e a constante $\alpha$ , indicativa da variação da profundidade de penetração da tinta preta com o tempo. ....	112
Figura 5.20 - Relação entre a área de espalhamento máximo da gota de tinta preta e alguns parâmetros de avaliação da qualidade de impressão da linha e dos pontos. ....	113
Figura 5.21 - Evolução do ângulo de contacto formado entre as gotas de tinta magenta Lexmark X-8350 (à esquerda) e HP Photosmart B8850 (à direita) e a superfície dos vários papéis analisados.....	114
Figura 5.22 - Evolução da área, normalizada, das gotas de tinta magenta Lexmark X-8350 (à esquerda) e HP Photosmart B8850 (à direita) e a superfície dos vários papéis analisados. ....	114
Figura 5.23 - Variação do volume, normalizado, das gotas de tinta magenta Lexmark X-8350 (à esquerda) e HP Photosmart B8850 (à direita) nos papéis analisados. ....	114
Figura 5.24 - Evolução da área de absorção radial, normalizada, para as gotas de tinta magenta Lexmark X-8350 (à esquerda) e HP Photosmart B8850 (à direita), nos diferentes papéis. ....	115
Figura 5.25 - Valores iniciais do ângulo de contacto e da área normalizada da gota de tinta magenta Lexmark X-8350 e HP Photosmart B8850, obtidos nos papéis analisados.....	115
Figura 5.26 - Área de espalhamento máximo da gota e área de absorção radial final (normalizadas), para os ensaios efetuados com a tinta magenta Lexmark X-8350 e HP Photosmart B8850, nos vários papéis (valores na tabela V.2 do Anexo V). ....	117
Figura 5.27 - Permeabilidade ao ar <i>versus</i> área de espalhamento máximo da gota tinta magenta Lexmark X-8350 e HP Photosmart B8850. ....	117
Figura 5.28 - Imagens das secções transversais obtidas no centro da área ocupada pela gota de tinta magenta após secagem, nos papéis analisados. ....	118
Figura 5.29 - Evolução da profundidade de penetração da gota de tinta magenta Lexmark X-8350 (à esquerda) e HP Photosmart B8850 (à direita) nos vários papéis.....	119
Figura 5.30 - Relação entre a permeabilidade ao ar dos papéis e a constante $\alpha$ , indicativa da evolução da profundidade de penetração da tinta magenta com o tempo.....	120

## Lista de Tabelas

Tabela 2.1 - Mecanismos de secagem das diferentes tintas <i>inkjet</i> (Le, 1998).....	11
Tabela 3.1 - Compostos químicos selecionados para a modificação da superfície do papel. ..	50
Tabela 3.2 - Composição das formulações aplicadas.....	51
Tabela 3.3 - Tensão superficial (mN/m) dos líquidos utilizados nas medições de ângulo de contacto (Good e van Oss, 1991).....	54
Tabela 3.4 - Gramagem de formulação aplicada, espessura, densidade aparente e permeabilidade ao ar.....	55
Tabela 3.5 - Lisura Bekk e parâmetros de rugosidade. ....	57
Tabela 3.6 - Opacidade e brancura ISO dos diferentes papéis.....	58
Tabela 3.7 - Razão oxigênio/carbono e quantificação dos diferentes tipos de ligações químicas detetadas por XPS para os átomos de carbono. ....	61
Tabela 3.8 - Tempo de molhagem e da velocidade de penetração da água nos vários papéis. 66	
Tabela 4.1 - Tensão superficial e respetivas componentes dispersiva e polar das tintas utilizadas pelas impressoras Lexmark X-8350 e HP Photosmart B8850. ....	72
Tabela 5.1 - Porosidade total, de superfície e interna, e diâmetro médio de poros para os diferentes papéis.....	98
Tabela 5.2 - Densidade e viscosidade aparente das tintas usadas no estudo da dinâmica de interação tinta/papel. ....	99
Tabela 5.3 - Números $Re$ , $We$ e $Oh$ obtidos nos ensaios realizados com a tinta preta das impressoras Lexmark X-8350 e HP Photosmart B8850. ....	103
Tabela 5.4 - Valores das constantes $c$ e $n$ , obtidas a partir do ajuste à lei de potência.....	108
Tabela 5.5 - Valores das constantes $k$ e $a$ , obtidas a partir do ajuste. ....	111
Tabela 5.6 - Números de $Re$ , $We$ e $Oh$ obtidos nos ensaios realizados com a tinta magenta das impressoras Lexmark X-8350 e HP Photosmart B8850. ....	116
Tabela 5.7 - Valores das constantes $k$ e $a$ , obtidas a partir do ajuste aos valores de profundidade de penetração da tinta magenta.....	119



# Lista de símbolos e abreviaturas

## Símbolos

$\beta$	Constante empírica com o valor de $0,0001247 \text{ m}^2/\text{mJ}^2$ , na equação de Neumann
$\beta$	Fator de espalhamento
$\varepsilon$	Porosidade
$\gamma$ ou $\gamma_{LV}$	Tensão superficial
$\gamma_{SL}$	Tensão interfacial sólido/líquido
$\gamma_{SV}$	Energia de superfície
$\gamma^{AB}$	Componente ácido-base
$\gamma_{SV}^d$ ou $\gamma_{LV}^d$	Componente dispersiva da energia de superfície ou da tensão superficial
$\gamma_{SV}^p$ ou $\gamma_{LV}^p$	Componente polar da energia de superfície ou da tensão superficial
$\gamma_{SV}^{LW}$ ou $\gamma_{LV}^{LW}$	Componente de Lifshitz-van der Waals da energia de superfície ou da tensão superficial
$\gamma_{SV}^+$ ou $\gamma_{LV}^+$	Componente ácida da energia de superfície ou da tensão superficial
$\gamma_{SV}^-$ ou $\gamma_{LV}^-$	Componente básica da energia de superfície ou da tensão superficial
$\eta$	Viscosidade
$v$	Velocidade da gota antes do impacto
$\theta$	Ângulo de contacto
$\theta/\theta_m$	Razão entre o ângulo de contacto dinâmico e o ângulo de contacto obtido quando o raio de base da gota é máximo
$\rho$	Densidade
$a$	Constante empírica na lei que descreve a profundidade de penetração
$a^*$	Coordenada cromática que varia entre o verde e o vermelho
$A_0$	Área projetada da esfera correspondente ao volume da gota usada
AC W	Ângulo de contacto com água
AG	Área <i>gamut</i>
$A_{max}$	Área de espalhamento máximo da gota
$b^*$	Coordenada cromática que varia entre o azul e o amarelo
Bekk	Lisura Bekk
Bo	Número de Bond
Branc	Brancura
$c$	Constante empírica da lei que descreve a cinética de espalhamento
C	Ciano
C1	Ligações químicas do tipo C-C, C-H e C=C
C1s	Orbital 1s do carbono
C2	Ligações químicas do tipo C-O
C3	Ligações químicas do tipo O-C-O e C=O
C4	Ligações químicas do tipo O-C=C
$C_{ab}$	<i>Chroma</i> ou saturação
Circ K; Circ M	Circularidade do ponto preto; circularidade do ponto magenta
D	Diâmetro de poro
$d$	Parâmetro associado à incerteza do tempo zero, na lei cinética de espalhamento
$d(t)$	Profundidade de penetração ajustada

$d_0$	Diâmetro da gota antes do impacto
$d_{exp}(t)$	Profundidade de penetração calculada a partir de valores experimentais
DI C	Densidade ótica de impressão do ciano
DI K	Densidade ótica de impressão do preto
DI M	Densidade ótica de impressão do magenta
DI Y	Densidade ótica de impressão do amarelo
DM	Direção máquina
DT	Direção transversal
$E_c$	Energia cinética
EDisp	Componente dispersiva da energia de superfície
EPolar	Componente polar da energia de superfície
ETotal	Energia de superfície
Gan K; Gan M	Ganho do ponto preto; ganho do ponto magenta
$h.v$	Energia do fóton de raios-x incidente
ICB	<i>Inter color bleed</i>
$k$	Constante empírica na lei que descreve a profundidade de penetração
K	Preto
$l$	Comprimentos de amostragem
$l(t)$	Distância de penetração do líquido no capilar
$L^*$	Luminosidade
$l/l^*$	Razão entre o raio da área molhada e o valor máximo da área molhada
$L/L_m$	Razão entre o raio de base da gota e o valor máximo do raio de base da gota
Larg	Largura da linha preta
Lex	Impressora Lexmark
M	Magenta
Max	Tempo de molhagem
$n$	Constante empírica da lei que descreve a cinética de espalhamento
N/C	Razão azoto/carbono
N1s	Orbital 1s do azoto
O/C	Razão oxigénio/carbono
Oh	Número de Ohnesorge
Opac	Opacidade
P	Pressão
Perm ar	Permeabilidade ao ar
Poros	Porosidade aparente
$r$	Raio do capilar
$r(t)$	Raio da gota ao longo do tempo
$R(t)$	Raio de absorção radial ao longo do tempo
$R_0$	Refletância de uma única folha sobre suporte preto
$R_{\infty}$	Fator de refletância
$R_a$	Média aritmética da rugosidade
Rag	<i>Raggedness</i> da linha preta
Re	Número de Reynolds
$R_{max}$	Refletância do papel
$R_{min}$	Refletância da linha
$R_p$	Altura máxima do pico
$R_q$	Raiz quadrada da média da rugosidade
$R_t$	Altura máxima do perfil

$R_v$	Profundidade máxima do vale
$R_z$	Altura de dez pontos
$t$	Tempo
$t^*$	Tempo adimensional
$t/t_p^*$	Razão entre o tempo e o tempo de espalhamento total
$V(t)_{\text{absorvido}}$	Volume absorvido ao longo do tempo
$V(t)_{\text{evaporado}}$	Volume evaporado ao longo
$V(t)_{\text{gota}}$	Volume da gota ao longo do tempo
vel95	Velocidade de penetração quando a intensidade do sinal de ultrassons passa de 95% para 90% da intensidade máxima
VT	Vista de topo
W	Parâmetro relacionado com a rugosidade, porosidade de superfície e colagem superficial do papel, no ensaio PDA
We	Número de Weber
Y	Amarelo
$y_i$	Desvios de altura da superfície
FRx.1	Formulação composta apenas por composto químico
FRx.2	Formulação composta por composto químico e amido em igual proporção

#### Abreviaturas

AFM	Microscopia de força atômica
AKD	Dímero de alquilceteno
$Al^{3+}$	lão alumínio
ASA	Anidrido alcenilsuccínico
AZC	Carbonato de amónio-zircónio
$Ca^{2+}$	lão cálcio
CELPA	Associação da Indústria Papeleira
CIELAB	Espaço de cores definido pela <i>Comission Internationale d'Eclairage</i>
CLSM	Microscopia confocal de varrimento laser
CMC	Carboximetilcelulose
CMYK	Sistema de cores usado pela impressora (ciano, magenta, amarelo e preto)
$COO^-$	lão carboxilato
Cryo-SEM	Crio-microscopia eletrónica de varrimento
CTAB	Brometo de hexadeciltrimetilamónio
DNA	Ácido desoxirribonucleico
DOD	<i>Drop-on-demand</i>
EDS	Espectrometria de raio-x de dispersão de energias
ESCA	Espectroscopia eletrónica para análise química
FWA	Agente branqueador fluorescente
GCC	Carbonato de cálcio natural
HP	Hewlett-Packard
IGC	Cromatografia de gás inversa
IGT	Sistema para testes de imprimabilidade IGT (Instituut voor Grafische Techniek TNO)
IR	Infravermelho
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
K&N	Teste de imprimabilidade da K& N Laboratoires, Inc
MEMS	Sistemas microeletromecânicos ou tecnologia de microssistemas
MF	Melamina-formaldeído
MFP	Impressoras multifuncionais
$NR^{4+}$	lão amónio

OBA	Agente branqueador ótico
OCT	Tomografia de coerência ótica
OH	Hidroxilo
PAE	Poliâmida-epiclorohidrina
PC	Componente principal
PCA	Análise de componentes principais
PCC	Carbonato de cálcio precipitado
PDA	Análise de penetração dinâmica
PEI	Polietilenoimina
PLED	Díodo emissor de luz
PO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	lão fosfito
Poli-DADMAC	Cloreto de polidialildimetilamônio
PPS	<i>Parker Print-Surf</i>
PVA	Álcool polivinílico
PVP	Polivinilpirrolidona
RFID	Identificação por rádio frequência
SB3-14	N-tetradecil-N,N-dimetil-3-amônio-1-propanosulfato
SEM	Microscopia eletrônica de varrimento
SFP	Impressoras de função única
SMA	Estireno-anidrido maleico
SMAI	Estireno-anidrido maleico imida
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	lão sulfito
THAM	Tris(hidroximetil)aminometano
Ti <sup>4+</sup>	lão titânio
ToF-SIMS	Espectrometria de massa de iões secundários por tempo-de-vo
UF	Ureia-formaldeído
UV	Ultravioleta
X-μCT	Microtomografia de raios-x
XPS	Espectroscopia de fotoelétrões de raios-x

# Capítulo 1 - Contexto, objetivos e organização da tese

O rápido desenvolvimento da tecnologia de impressão digital criou novas oportunidades para a produção de material impresso. Com o crescimento dos computadores pessoais, a impressão tornou-se uma rotina nos escritórios e lares domésticos. O aumento das câmaras digitais e a *internet* aceleraram ainda mais o uso da tecnologia de impressão digital, assim como, promoveram uma maior utilização da cor.

As impressoras *inkjet* e as impressoras laser são dois dos mais populares tipos de impressoras no mercado atual. Estas podem ser impressoras multifuncionais (MFP) ou impressoras de função única (SFP). Com uma expedição mundial de 34 milhões de impressoras no quarto trimestre de 2009, as impressoras *inkjet* e laser dominaram o mercado. As unidades de impressão *inkjet* representaram 23,8 milhões de impressoras, o que equivale a 70% do total de expedições registadas no período mencionado. Além disso, o sector de mercado *inkjet* é o maior representante no segmento das impressoras multifuncionais, com uma taxa superior a 75%. Isto, apesar do facto de as impressoras MFP *inkjet* a cores registarem apenas o terceiro maior crescimento, 2% inferior ao obtido para as impressoras MFP laser a cores (8%) (Printcountry.com, 2010). A impressão *inkjet*, é assim, um dos processos de impressão mais usados, pois permite produzir imagens a cores com elevada qualidade e a baixo custo (Jürgens, 1999).

O papel é o material mais utilizado nos processos de impressão, pois é económico e reciclável. O setor de pasta e papel é dos que mais contribui para a economia nacional. Segundo a CELPA, em 2010, a produção total de papel e cartão, em Portugal, aumentou 25,7% relativamente a 2009, tendo os papéis para uso gráfico representado 70,3% da produção nacional de papel. Estes dados colocam Portugal como o 2º maior produtor europeu de papel fino não revestido (CELPA, 2012). Deste modo, assume especial relevância o estudo dos mecanismos de interação tinta/papel que contribuem para a qualidade de impressão *inkjet* em papéis não revestidos.

A qualidade de impressão é determinada pelas interações entre a tinta e o papel. Estas interações dependem das propriedades físicas e químicas do papel e das tintas utilizadas (Kowalczyk e Trksak, 1998; Fleming *et al.*, 2003; Xu *et al.*, 2005; Hodgson, 2007; Moutinho *et al.*, 2007; Provost e Lavery, 2009; Lamminmäki *et al.*, 2010; Saraiva *et al.*, 2010; Sousa *et al.*, 2010a; Lamminmäki *et al.*, 2011b; Sousa *et al.*, 2010b). Os tratamentos de superfície do papel são de extrema importância com vista à melhoria da qualidade de impressão *inkjet*. Os papéis multifuncionais são papéis não revestidos, mas com colagem superficial.

Existem poucos estudos publicados sobre esta temática e, na maior parte deles, as interações entre a tinta e o papel não são discutidos com detalhe (Moutinho *et al.*, 2007; Pauler *et al.*, 2009; Costa *et al.*, 2010; Saraiva *et al.*, 2010; Sousa *et al.*, 2010b; Lundberg, 2011). Segundo Kannangara e Shen (2008), o processo de espalhamento de gotas incidentes sobre a superfície do papel configura as condições iniciais para o subsequente *wicking*<sup>1</sup> e penetração da tinta no papel, os quais, por sua vez, influenciam a qualidade de impressão. Contudo, apesar da dinâmica de espalhamento de líquidos em superfícies sólidas porosas e não porosas, ter vindo a ser amplamente estudada, nunca foi efetivamente estabelecida qualquer relação com a qualidade de impressão (Apel-Paz e Marmur, 1999; Wågberg e Westerlind, 2000; Clarke *et al.*, 2002; Holman *et al.*, 2002; Modaressi e Garnier, 2002; Park *et al.*, 2003; Starov *et al.*, 2003; von Bahr *et al.*, 2003; Alleborn e Raszillier, 2004; Bouchon, 2004; Desie *et al.*, 2004; Ikegawa e Azuma, 2004; Daniel e Berg, 2006; Girard *et al.*, 2006; Kannangara *et al.*, 2006; Alleborn e Raszillier, 2007; Attané *et al.*, 2007; Kannangara e Shen, 2008; Lim *et al.*, 2009; Son e Kim, 2009; Lundberg *et al.*, 2011). Relativamente aos fenómenos de absorção existem vários estudos publicados, tendo sido desenvolvidos vários modelos para descrever a cinética de penetração em diferentes materiais porosos (Oliver *et al.*, 1994; Wågberg e Wågberg, 1996; Schoelkopf *et al.*, 2000; Martic *et al.*, 2003; Bouchon, 2004; Martic *et al.*, 2004; Hilpert e Ben-David, 2009; Masoodi e Pillai, 2010; Lundberg *et al.*, 2011; Masoodi *et al.*, 2011). No entanto, à semelhança do que sucede com o processo de espalhamento, os resultados alcançados não foram usados para avaliar o seu impacto na qualidade de impressão *inkjet*.

Esta tese reporta a influência da modificação química da superfície do papel, utilizando formulações preparadas com compostos comerciais, nas propriedades estruturais e de superfície dos papéis, e a sua relação com os parâmetros de avaliação da qualidade de impressão *inkjet*. As impressoras utilizadas nos testes de impressão permitem avaliar, quer as tintas base corante, quer as tintas base pigmento, assim como compreender as interações físico-químicas entre as tintas e os compostos químicos utilizados na modificação da superfície do papel. A dinâmica de interação entre as gotas de tinta e o papel compreende a competição entre os processos de espalhamento e absorção. Nesta tese, a dinâmica de interação entre as gotas de tinta e o papel é avaliada através de um sistema ótico experimental que permite a aquisição simultânea de imagens segundo três vistas distintas: duas laterais que monitorizam a evolução do ângulo de contacto, área de espalhamento e volume da gota, e uma de topo que permite visualizar a área de absorção radial. Os resultados da dinâmica de interação são correlacionados com os parâmetros técnicos de avaliação da qualidade de impressão.

Esta tese está organizada em 6 capítulos. Neste primeiro capítulo descreve-se o contexto em que se insere este trabalho, os objetivos e a organização da tese.

---

<sup>1</sup> *Wicking* - espalhamento da tinta por ação capilar ao longo das fibras do papel (Jürgens, 1999).

Os conceitos básicos de impressão *inkjet*, tinta, papel, tratamentos de superfície e qualidade de impressão *inkjet*, assim como a revisão da literatura sobre o conhecimento atual dos fenômenos de interação tinta/papel, e as metodologias de avaliação do espalhamento e da penetração de líquidos, serão apresentados no capítulo 2.

Os capítulos 3 a 5 contêm os resultados experimentais, distribuídos da seguinte forma:

No capítulo 3 são apresentados os compostos químicos e a metodologia experimental usada para a modificação química da superfície do papel. São também referidos os métodos utilizados na caracterização das propriedades estruturais e de superfície dos papéis produzidos. O efeito das modificações realizadas é discutido em termos das seguintes propriedades: gramagem de formulação aplicada, espessura, porosidade aparente, permeabilidade ao ar, lisura Bekk e parâmetros de rugosidade, opacidade e brancura, composição química da superfície, energia de superfície e penetração dinâmica de água.

O capítulo 4 apresenta o efeito da modificação química da superfície do papel na qualidade de impressão *inkjet*. Este capítulo inicia-se com a descrição da metodologia usada para a avaliação da qualidade de impressão. Os resultados obtidos para os diferentes parâmetros técnicos de avaliação da qualidade de impressão são analisados com base nas propriedades estruturais e de superfície determinadas no capítulo 3. As relações entre estes dois conjuntos de variáveis (propriedades do papel/qualidade de impressão) são identificadas através da análise de componentes principais (PCA). As diferenças registadas entre as duas impressoras, relativamente ao desempenho na impressão, são discutidas tendo em consideração a natureza distinta da substância que confere cor e as diferenças de tensão superficial das tintas.

O capítulo 5 refere-se ao estudo da dinâmica de interação entre as gotas de tinta ejetadas sobre a superfície de alguns dos papéis modificados. A metodologia adotada para este estudo é descrita no início do capítulo. A cinética de espalhamento das gotas de tinta preta é descrita por uma lei de potência. Faz-se, também, a avaliação da dependência da profundidade de penetração da tinta com o tempo. Os resultados obtidos são discutidos com base nas propriedades dos papéis, como energia de superfície, componente polar e permeabilidade ao ar, e com base nas propriedades das tintas, como tensão superficial e viscosidade. No final do capítulo, é avaliada a relação entre os parâmetros resultantes da dinâmica de interação tinta/papel e os parâmetros de avaliação da qualidade de impressão.

O capítulo 6 contém as conclusões mais relevantes do trabalho realizado no âmbito da presente tese, assim como algumas perspetivas para trabalho futuro.

## Capítulo 2 - Introdução geral

### 2.1 - Tecnologia e tintas de impressão *inkjet*

A palavra *inkjet* tornou-se bastante familiar pela presença constante no quotidiano dos consumidores, pois representa um método de impressão de ficheiros digitais, fiável, rápido, simples e de baixo custo (Hudd, 2009).

O núcleo das impressoras *inkjet* consiste na cabeça de impressão, a qual gera e deposita diretamente no substrato milhões de minúsculas gotas de tinta de aproximadamente 10 pL de volume (Hudd, 2009; Martin *et al.*, 2008). O processo de impressão *inkjet* é um processo sem contacto, pois a tecnologia utilizada permite aplicar a tinta no substrato, em localizações definidas digitalmente, sem existir contacto físico ou pressão entre o sistema de impressão e o papel (Hon *et al.*, 2008; Jürgens, 1999; Kettle *et al.*, 2010).

Ao longo dos últimos 30 anos, as impressoras *inkjet* tornaram-se habituais em pequenos escritórios e lares domésticos. O rápido desenvolvimento desta tecnologia permitiu a sua introdução em contexto industrial, encontrando aplicação na codificação e marcação de produtos (Hon *et al.*, 2008). Mais recentemente, esta tecnologia tem sido utilizada em aplicações não gráficas, para deposição digital controlada de materiais estruturais e funcionais (escrita direta), para formar dispositivos eletrónicos, biológicos, poliméricos e metálicos (Hon *et al.*, 2008; Martin *et al.*, 2008; de Gans *et al.*, 2004).

O sucesso da impressão *inkjet* deve-se à combinação de importantes características de impressão numa única tecnologia, designadamente: cor, velocidade e resolução elevadas, baixo custo e versatilidade de impressão em diferentes substratos (Jürgens, 1999).

Geralmente, considera-se que um sistema *inkjet* é composto por três elementos: a tecnologia de impressão, a tinta e o substrato (Lindqvist *et al.*, 2006; Hodgson, 2007; Provost e Lavery, 2009), contribuindo cada um deles para o resultado da qualidade de impressão. A tecnologia de impressão afeta a formação da gota e a estabilidade do fluxo. Na tinta, parâmetros como a viscosidade, a tensão superficial e a estabilidade são bastante importantes. Relativamente ao substrato de impressão, a energia de superfície e a rugosidade determinam a adesão da tinta. Por outro lado, também as interações dinâmicas tinta/substrato, como o impacto, espalhamento e penetração da tinta no substrato, afetam a qualidade final da impressão (Lindqvist *et al.*, 2006).

### 2.1.1 - Aplicações

A impressão nos escritórios e lares domésticos é a principal aplicação do processo *inkjet*. A combinação do uso de computadores pessoais e a possibilidade de imprimir a cores com elevada qualidade estimulou a impressão pessoal (Martin *et al.*, 2008). Na realidade, o grande incremento da tecnologia *inkjet* ocorreu no início dos anos 80, principalmente devido ao aparecimento dos computadores pessoais (Svanholm, 2007). Apesar desta tecnologia ter vindo a ser utilizada desde os anos 50 em instrumentação médica pela Siemens, e de na década de 70 ter atingido o sucesso comercial na codificação de equipamentos a elevada velocidade, o potencial desta tecnologia em aplicações industriais só agora é largamente reconhecido (Hudd, 2009). A sua utilização nesta área envolve a codificação e marcação de embalagens ou produtos a elevada velocidade, o endereçamento de correio, o fabrico de portas e mobiliário imitando madeira, e impressões gráficas em formato largo para interior e exterior como sinalética, cartazes, expositores, *outdoors* e estandartes. Outras aplicações incluem a decoração de têxteis e cerâmica (Hudd, 2009). Em aplicações industriais mais recentes, o sistema *inkjet* é utilizado como parte do processo de fabrico do produto, para imprimir materiais estruturais ou funcionais (Martin *et al.*, 2008). Neste âmbito, encontram-se aplicações em diversas áreas, nomeadamente biomédica e ciências da vida, como por exemplo na preparação de micromatrizes de DNA (de Gans *et al.*, 2004; Pierik *et al.*, 2008), impressão/funcionalização de estruturas para a regeneração de tecidos, e diagnósticos em papel (Khan *et al.*, 2010). No domínio da eletrónica, o sistema *inkjet* é utilizado na produção de dispositivos como resistências, condensadores, transístores e semicondutores embutidos em placas de circuitos e microbaterias (Hon *et al.*, 2008), mostradores PLED (díodo polimérico emissor de luz) usados em monitores de ecrã plano (de Gans *et al.*, 2004) e células solares (Hon *et al.*, 2008), etiquetas RFID (identificação por rádio frequência) (Hodgson, 2007; Martin *et al.*, 2008) e MEMS (sistemas microeletromecânicos ou tecnologia de microsistemas) (Fuller *et al.*, 2002). Na área da ótica, a impressão *inkjet* é aplicada na produção de microlentes e guias de onda óticas (Hon *et al.*, 2008). A impressão tridimensional para prototipagem rápida é utilizada em cerâmica (de Gans *et al.*, 2004). A figura 2.1 ilustra algumas das aplicações da tecnologia de impressão *inkjet*.

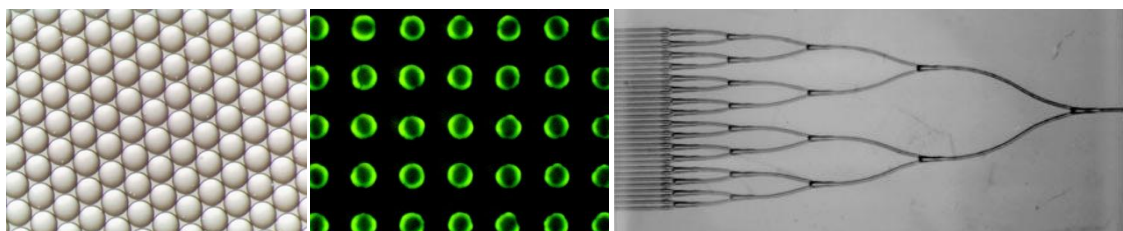


Figura 2.1 - Aplicações da tecnologia de impressão *inkjet*: a) microesferas que podem ser carregadas com fator de crescimento do nervo; b) pontos de 500  $\mu\text{m}$  de um díodo polimérico emissor de luz; c) sistema de guias de onda óticas (MicroFab, 2011).

## 2.1.2 - Tecnologia *inkjet*

A tecnologia de impressão *inkjet* pode ser fundamentalmente descrita como a ejeção de gotas de um fluido, digitalmente controlada, a partir da cabeça de impressão para um substrato. No entanto, este processo pode ser realizado de várias formas (Hudd, 2009). A tecnologia *inkjet* é, normalmente, classificada em duas categorias principais: fluxo contínuo e *drop-on-demand* (DOD), podendo estas ser divididas em diversas subcategorias, dependendo das diferentes técnicas usadas para gerar e depositar a gota de tinta (Stanton, 2007; Martin *et al.*, 2008; Hudd, 2009; Kettle *et al.*, 2010; Derby, 2010). A figura 2.2, mostra as diferentes variantes tecnológicas das impressoras *inkjet* (Stanton, 2007), no entanto, nem todos os autores fazem referência às subcategorias apresentadas.

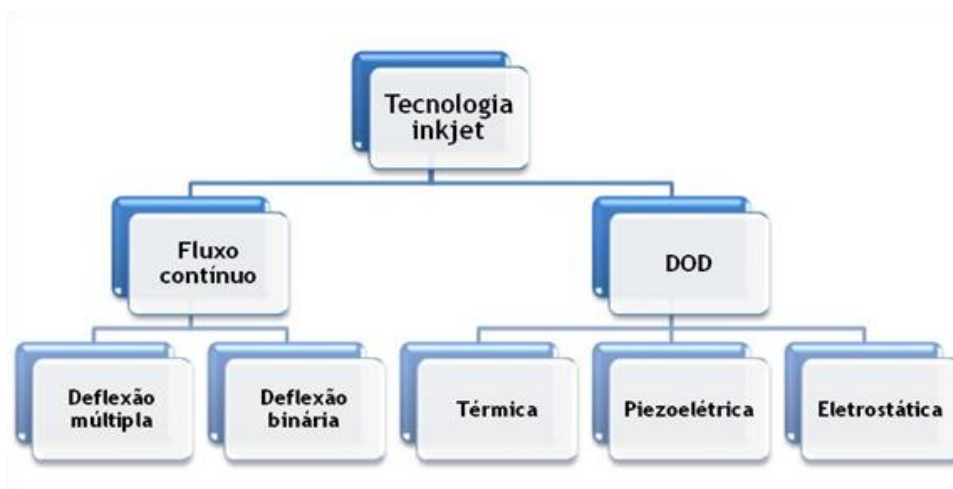


Figura 2.2 - Categorias e subcategorias da tecnologia de impressão *inkjet* (adaptado de Stanton, 2007).

Na tecnologia de impressão *inkjet* de fluxo contínuo, as gotas são formadas constantemente, contudo, apenas algumas são depositadas no substrato de acordo com a informação digital a imprimir. Na tecnologia DOD as gotas de tinta são ejetadas somente quando são necessárias para imprimir (Kettle *et al.*, 2010).

### Fluxo contínuo

Tal como referido anteriormente, no processo de impressão *inkjet* de fluxo contínuo, as gotas são formadas a partir de um fluxo contínuo de tinta, o qual, sob pressão, é forçado a sair pelo injetor (Martin *et al.*, 2008). Quando se impõe uma perturbação, por exemplo através da vibração de um cristal piezoelétrico, o fluxo de tinta divide-se em gotas (Martin *et al.*, 2008; Hudd, 2009). As gotas são seletivamente carregadas por um eletrodo e quando passam através de um campo elétrico constante, estas são defletidas lateralmente em direção ao substrato a imprimir, sendo depositadas a diferentes níveis dependendo da magnitude da sua carga. As

gotas não carregadas e, por isso, não defletidas, são recolhidas num canal e a tinta é reutilizada (Jürgens, 1999; Stanton, 2007; Martin *et al.*, 2008; Hon *et al.*, 2008). Este sistema de impressão *inkjet* é designado por deflexão múltipla (Stanton, 2007). Um outro sistema de deflexão é designado por binário, pois a gota ou é carregada ou permanece sem carga, sendo depositada numa das duas localizações possíveis: no substrato ou no canal para reutilização (Stanton, 2007; Derby, 2010). A figura 2.3 apresenta um esquema ilustrativo do princípio de funcionamento do sistema de impressão *inkjet* de fluxo contínuo.

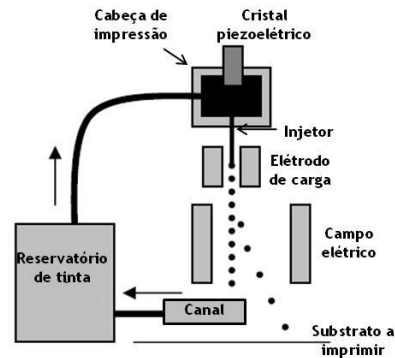


Figura 2.3 - Princípio de funcionamento do sistema *inkjet* de fluxo contínuo (adaptado de Martin *et al.*, 2008).

A tecnologia de impressão *inkjet* contínua gera gotas com um diâmetro típico de 120  $\mu\text{m}$  e velocidades entre 10 e 20 m/s (Hon *et al.*, 2008). É principalmente utilizada em aplicações que exijam elevada velocidade e permitam baixa resolução, nomeadamente na codificação e marcação de embalagens (Lindqvist 2006; Hudd, 2009). Apresenta como desvantagem a baixa resolução de impressão, elevada manutenção, limitações quanto à composição da tinta pelo facto desta ser eletricamente carregada e, adicionalmente, a utilização de solventes voláteis nocivos ao ambiente (Hudd, 2009).

### ***Drop-on-demand***

As impressoras *inkjet* DOD geram gotas individuais apenas quando é necessário, sendo assim mais económicas na utilização da tinta comparativamente às de fluxo contínuo (Derby, 2010). Apresentam menores velocidades de impressão, mas permitem maior resolução (Lindqvist 2006). As gotas geradas têm um diâmetro típico de 50  $\mu\text{m}$  e uma velocidade compreendida entre 5 e 10 m/s (Hon *et al.*, 2008). Esta é a tecnologia dominante em impressões de imagens e texto, nomeadamente nas impressões de formato largo, nos escritórios e nos lares domésticos (Lindqvist 2006; Derby, 2010).

Na tecnologia *inkjet* DOD, as gotas são formadas pela propagação de um pulso de pressão na tinta contida numa câmara atrás do injetor (Derby, 2010). O mecanismo utilizado para gerar

esse pulso de pressão define os três tipos de sistemas de impressão *inkjet* DOD: térmico, piezoelétrico e eletrostático (Martin *et al.*, 2008; Hudd, 2009).

Na impressão DOD térmica (ou *bubble jet*), as gotas são formadas pelo aquecimento rápido de um elemento térmico presente na câmara que contém a tinta (câmara de injeção), provocando assim a vaporização da tinta que está em contacto com esse elemento. A vaporização da tinta gera uma bolha que colapsa após o elemento térmico cessar o aquecimento, provocando deste modo um pulso de pressão que impele uma gota de tinta a ser lançada do injetor em direção ao substrato (Hudd, 2009; Derby, 2010) (figura 2.4a). A ejeção da gota deixa um vazio na câmara que é preenchido pela tinta contida no reservatório, podendo assim recomeçar o processo de geração de uma nova gota.

As vantagens do sistema *inkjet* DOD térmico centram-se no pequeno tamanho das gotas e na elevada densidade de injetores presentes numa cabeça de impressão, conduzindo a sistemas compactos e de baixo custo (Hudd, 2009). A desvantagem deste processo está associada às limitações da composição das tintas utilizadas, pois têm que ser relativamente voláteis, e simultaneamente suportarem o efeito das temperaturas elevadas sem alterarem a sua funcionalidade (Jürgens, 1999; Hon *et al.*, 2008; Hudd, 2009). As impressoras fabricadas pelas empresas Hewlett-Packard (HP), Canon e Lexmark utilizam a tecnologia DOD térmica (Hudd, 2009).

Relativamente ao processo DOD piezoelétrico, o pulso de pressão é gerado por uma ação mecânica direta usando um elemento piezoelétrico. Esse pulso de pressão provoca a projeção de uma gota de tinta a partir do injetor (figura 2.4b) (Stanton, 2007; Martin *et al.*, 2008; Hudd, 2009). Este processo não coloca restrições ao nível da composição da tinta (Jürgens, 1999; Hon *et al.*, 2008; Hudd, 2009). A Epson é a principal fabricante de impressoras com tecnologia piezoelétrica (Hudd, 2009).

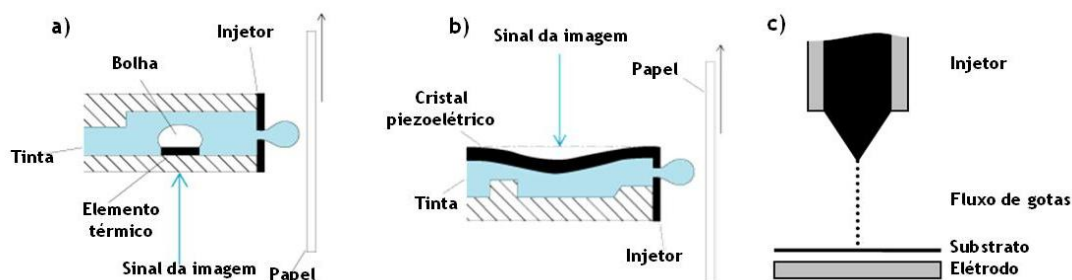


Figura 2.4 - Princípio de funcionamento do sistema de impressão DOD: a) térmico; b) piezoelétrico (adaptado de Stanton, 2007); c) eletrostático (adaptado de Martin *et al.*, 2008).

O processo DOD eletrostático é caracterizado pela utilização de um campo elétrico para gerar as gotas (figura 2.4c) (Stanton, 2007; Martin *et al.*, 2008; Hudd, 2009). Este campo, que atua entre o substrato e o injetor, atrai as cargas livres do interior da tinta para a superfície, de

modo a que se forme uma gota quando a atração eletrostática excede a tensão superficial. A impressão DOD eletrostática permite obter impressões com elevada resolução e elevada densidade ótica de impressão, pois tem a possibilidade de gerar gotas de pequeno tamanho e utiliza tintas mais concentradas. Como desvantagens deste processo destacam-se a necessidade de utilizar uma tinta condutora e também os elevados custos de implementação desta tecnologia (Hudd, 2009).

### 2.1.3 - Tintas *inkjet*

Como já foi referido anteriormente, as variantes da tecnologia de impressão *inkjet* requerem a utilização de diferentes tintas. A composição das tintas e as suas propriedades químicas não só determinam as características de ejeção da gota e a fiabilidade do sistema de impressão, mas também ditam a qualidade da imagem impressa (Le, 1998).

A composição das tintas *inkjet* é bastante variada, dependendo dos diferentes sistemas de impressão e dos fabricantes de impressoras; além disso, a constituição da tinta sofre constantes alterações com vista à melhoria do seu desempenho. Uma tinta aquosa é constituída essencialmente por água (34,0%-97,6%) e pela substância que confere cor (corante ou pigmento) numa proporção que varia entre 1% e 10% (Ryu *et al.*, 2003). No entanto, para ajustar as propriedades das tintas *inkjet*, muitos outros aditivos são utilizados em pequenas quantidades. Em algumas tintas são adicionados agentes humectantes para prevenir o entupimento dos injetores. Os agentes tensoativos são utilizados para ajustar a tensão superficial da tinta, permitindo assim controlar a estabilidade da gota e acelerar a molhagem na superfície do substrato. A viscosidade deve ser controlada, por meio da adição de um aditivo polimérico que modifica esta característica da tinta, de modo a assegurar um jato regular de gotas (Zhmud, 2003; Ryu *et al.*, 2003; Reinhardt e Foucher, 2010). Outros aditivos das tintas *inkjet* incluem: biocidas, para evitar o crescimento microbiano; agentes tampão para controlar o pH; e agentes que previnem a ondulação (*curl*) do papel impresso (Reinhardt e Foucher, 2010). Nas tintas base pigmento adicionam-se dispersantes para estabilizar estas partículas no veículo (água), podendo funcionar simultaneamente como ligantes, pois, os pigmentos não têm afinidade química pela superfície do papel (Zhmud, 2003; Provost e Lavery, 2009; Reinhardt e Foucher, 2010).

A viscosidade da tinta *inkjet* é baixa, variando normalmente entre 1 e 5 cP, de modo a permitir a rápida formação das gotas (Reinhardt e Foucher, 2010). Contudo, a viscosidade muito baixa faz aumentar o espalhamento da tinta sobre o papel, contribuindo para uma menor definição e resolução das imagens impressas (Thompson, 1998). A tensão superficial da tinta varia, geralmente, entre 30-45 mN/m (Reinhardt e Foucher, 2010).

As tintas *inkjet*, dependendo do veículo e do mecanismo de secagem, podem ser classificadas em quatro grupos principais: base aquosa, base solvente, mudança de fase e cura por radiação ultravioleta (UV) (Hudd, 2009).

As tintas aquosas ou base água predominam nas impressoras usadas em escritórios e lares domésticos e têm a vantagem de ser económicas e ecológicas (Carr 2000; Hudd, 2009). Contudo, a sua utilização em aplicações industriais é relativamente limitada. Por um lado, estas tintas necessitam de substratos porosos ou especialmente tratados de modo a originarem impressões duráveis, pois apresentam dificuldade de adesão a substratos não porosos. Por outro lado, muitas das cabeças de impressão do tipo piezoelétricas usadas na indústria são incompatíveis com as formulações de tinta base água (Hudd, 2009).

As tintas base solvente são tradicionalmente utilizadas em aplicações de formato largo devido à compatibilidade com uma gama larga de substratos, excepcional qualidade de impressão e durabilidade da imagem (Carr, 2000; Hudd, 2009). Em termos económicos, são geralmente consideradas de baixo custo. As vantagens da utilização destas tintas incluem a sua capacidade de adesão a uma larga gama de substratos, assim como o rápido tempo de secagem. As desvantagens prendem-se com as preocupações ambientais e a necessidade de elevada manutenção, devido à possibilidade de obstrução dos injetores causada pela secagem rápida da tinta (Hudd, 2009).

Relativamente às tintas de cura por UV, são concebidas para se manterem como um líquido estável até serem curadas através de radiação de luz UV, originando uma instantânea polimerização da tinta no suporte. Estas tintas são utilizadas na impressão de formato largo, na decoração de embalagens primárias (embalagens que estão em contacto direto com o produto) e rotulagem. Apresentam como desvantagens o elevado custo, a necessidade de instalação do equipamento de cura UV e limitações em aplicações que envolvam contacto com alimentos (Hudd, 2009).

As tintas de mudança de fase, também designadas de fusão a quente (*hot melt*), estão sob a forma sólida e quando introduzidas num sistema compatível são fundidas antes de serem usadas na impressão. Estas tintas apresentam como vantagem a secagem muito rápida (solidificação), sendo por isso muito fácil controlar o espalhamento, oferecem boa opacidade e são ecológicas. As principais desvantagens são a falta de durabilidade e a fraca resistência à abrasão. As tintas de mudança de fase são atualmente usadas na impressão de códigos de barras em substratos não porosos (Hudd, 2009).

Os quatro tipos de tinta *inkjet* acima descritos apresentam diferentes mecanismos de secagem, sumarizados na tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Mecanismos de secagem das diferentes tintas *inkjet* (Le, 1998).

Tipo de tinta	Secagem
Aquosa	Absorção/penetração e evaporação
Solvente	Evaporação
Cura por UV	Polimerização
Mudança de fase ( <i>Hot melt</i> )	Solidificação

A figura 2.5 ilustra o comportamento de uma gota de tinta base aquosa, quando esta atinge a superfície de um papel comum. A tinta tende a espalhar-se ao longo das fibras (molhagem) e a penetrar no interior do papel. A secagem das tintas aquosas é efetuada principalmente por absorção e penetração, embora possa ocorrer também alguma evaporação da água, sendo este último mecanismo muito lento. Deste modo, a secagem das tintas aquosas origina baixa densidade ótica de impressão e baixa resolução. No caso dos papéis revestidos, o espalhamento e a penetração da tinta é controlado ao nível da camada de revestimento, permitindo melhorar significativamente a densidade de impressão e a resolução (Le, 1998).

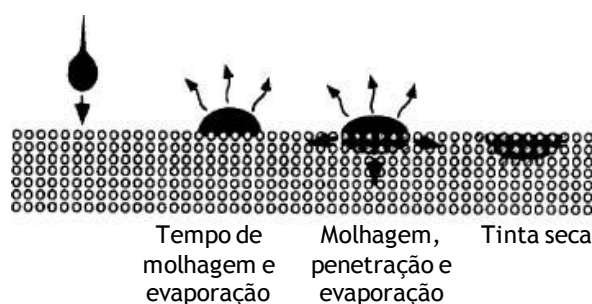


Figura 2.5 - Mecanismo de secagem de uma gota de tinta aquosa num papel comum (adaptado de Le, 1998).

Em termos de tecnologia de impressão, as impressoras de fluxo contínuo utilizam principalmente tintas base solvente, pelo facto de encontrarem aplicação fundamentalmente no setor industrial para marcação de embalagens e envolverem a utilização de substratos não porosos como vidro e metal (Le, 1998; Carr, 2000). Relativamente às impressoras DOD térmicas, utilizam essencialmente tintas aquosas, enquanto as impressoras piezoelétricas podem operar com tintas aquosas, base solvente ou tintas de fusão a quente (Carr, 2000).

Quanto ao tipo de substância que confere cor, as tintas *inkjet* podem ser classificadas de base corante ou base pigmento (Provost e Lavery, 2009; Kettle *et al.*, 2010). Quimicamente, os corantes existem na tinta como moléculas individuais, contrariamente aos pigmentos que consistem em agregados de milhares de moléculas. O corante encontra-se dissolvido no veículo enquanto o pigmento se encontra sob a forma de partículas sólidas dispersas no

veículo da tinta (Jürgens, 1999; Zhmud, 2003). Devido a esta característica, as tintas base corante provocam menos problemas de entupimento dos injetores do que as tintas pigmentadas (Le, 1998; Thompson, 1998). Por outro lado, a penetração das tintas base corante no papel é superior à das tintas pigmentadas, isto porque, enquanto o corante tende a penetrar juntamente com o solvente, as partículas de pigmento ficam retidas na superfície do revestimento (Le, 1998). Contudo, a presença de um bolo filtrante de pigmentos na superfície do papel é uma matéria controversa, não tendo sido observado por Shibatani *et al.* (2008). As tintas base corante, pelo facto de poderem penetrar mais facilmente no papel, tendem a originar menor qualidade de impressão do que as tintas pigmentadas, nomeadamente ao nível da reprodução de cor. Uma outra vantagem da utilização das tintas base pigmento reside na maior estabilidade à água, à luz e aos gases poluentes (ozono, dióxido de azoto), comparativamente à impressão com tintas base corante (Vogt, 2001; Vikman 2004; Vikman e Vuorinen, 2004). Os autores Xu *et al.* (2005) verificaram que a utilização de tintas base corante ou base pigmento tem efeitos distintos no brilho da impressão, dependendo do tipo de papel fotográfico utilizado para imprimir.

Os corantes mais comuns nas tintas de impressão *inkjet* são os corantes orgânicos sintéticos, geralmente derivados de hidrocarbonetos aromáticos como o benzeno, naftaleno ou antraceno. De entre os mais utilizados destacam-se os corantes azo e as ftalocianinas. As moléculas de corante azo contêm um ou mais grupos azo (-N=N-) ou (-N-N-), para além do grupo ácido sulfónico que confere solubilidade em água. É a molécula de corante mais comum nas quatro cores de tinta *inkjet* (Jürgens, 1999). As ftalocianinas são geralmente solúveis em água e originam cores fortes. A ftalocianina de cobre encontra-se entre os corantes azuis mais estáveis e com cor mais intensa (Jürgens, 1999; Carr, 2000). Os pigmentos quimicamente inertes utilizados nas tintas *inkjet* incluem o negro de fumo (*carbon black*), azuis de ftalocianina, amarelos diarilido e vermelhos de sais metálicos (Jürgens, 1999).

As tintas são aplicadas em condições ligeiramente alcalinas (pH 7,5-9,0), daí que os grupos carboxílicos e sulfónicos, normalmente presentes na estrutura dos corantes para os tornar solúveis, estejam ionizados. Deste modo, as tintas normalmente utilizadas na impressão *inkjet* apresentam carga aniónica (Thompson, 1998; Carr, 2000; Kettle *et al.*, 2010).

A maior parte das impressoras *inkjet* utiliza quatro tintas: ciano (C), magenta (M), amarelo (Y) e preto (K). Contudo, nos sistemas de impressão *inkjet* mais recentes, para além da série CMYK, são também incluídos tinteiros com as cores magenta claro, ciano claro e branco, de modo a ampliar a gama de cores da impressora (Hudd, 2009).

Em geral, uma formulação de tinta deve preencher os seguintes requisitos: viscosidade e tensão superficial adequadas, de modo a originar estabilidade do fluxo, elevada densidade

ótica e uniformidade do ponto; secar rapidamente originando baixo *inter color bleed*<sup>2</sup>; boas características de cor - tonalidade, luminosidade e saturação (pureza); resistência à água e estabilidade de armazenamento (Carr, 2000; Ryu *et al.*, 2003; Zhmud, 2003).

Para além das tintas tradicionalmente utilizadas na impressão e no âmbito das novas aplicações da tecnologia *inkjet*, uma variada gama de materiais podem ser depositados sobre a superfície do substrato. A única restrição à utilização desses materiais é que estes se encontrem na forma líquida e com propriedades reológicas adequadas no momento da impressão. Esses materiais incluem metais, cerâmica, polímeros sintéticos e vários materiais biológicos (Hon *et al.*, 2008).

## 2.2 - Papel

No passado, o papel foi o mais importante veículo de informação. Atualmente, o papel é um produto básico, com um elevado valor prático na comunicação, na educação, na área artística, higiénica e sanitária. No mundo digital, o papel é um meio de confiança para preservação de dados e documentos de longo prazo. As impressões realizadas a partir de computadores e os documentos gráficos, tais como jornais, revistas ou livros, acompanhamos ao longo da nossa vida e fazem do papel o material mais usado como suporte de impressão.

O papel é um material complexo, produzido a partir de vários tipos fibras naturais de celulose, às quais são adicionadas cargas minerais, constituindo o volume do material. Alguns aditivos são igualmente usados de modo a melhorar os parâmetros do processo de produção do papel, designadamente, a retenção de partículas finas, otimização da velocidade de drenagem, modificação das propriedades de resistência a seco e a húmido, e aumento da resistência à absorção de líquidos (Tiberg *et al.*, 2001).

A versátil utilização do papel como material de embalagem, absorvente e talvez a mais importante, como veículo de informação, requer a implementação de vários tratamentos de superfície de modo a otimizar o produto com respeito aos requisitos da utilização final (Tiberg *et al.*, 2001). Os tratamentos de superfície, tais como: colagem superficial, revestimento e calandragem, assumem especial relevância no caso dos papéis utilizados na impressão *inkjet*. Os elevados requisitos colocados pelo consumidor em termos de qualidade de impressão, e o facto de a impressão *inkjet* utilizar tintas bastante fluidas, exigem um papel com características controladas de molhagem e absorção.

---

<sup>2</sup> *Inter color bleed* - Mistura entre cores impressas adjacentes.

### 2.2.1 - Papéis para impressão *inkjet*

O processo de fabrico do papel inclui os seguintes passos: preparação do material fibroso (cozimento da madeira e tratamentos das fibras); dispersão das fibras e cargas minerais em água e mistura dos aditivos; formação da folha por drenagem da água da suspensão de fibras numa teia; prensagem e secagem; tratamento químico da superfície e calandragem (Tiberg *et al.*, 2001; Holik, 2006).

O papel é produzido à base de fibras de madeira, sendo, por isso, um material renovável e reciclável (Holik, 2006). Predominantemente são utilizados dois tipos de madeira - folhosas e resinosas. As resinosas são usadas devido às suas fibras longas, as quais conferem resistência mecânica à folha, enquanto as folhosas possuem fibras mais curtas, as quais são importantes para uma boa formação da folha (Roberts, 1996). Assim, para produzir papel comum, a suspensão fibrosa é geralmente constituída por uma mistura de pastas químicas branqueadas de folhosas e de resinosas, numa proporção de 80% e 20 %, respetivamente (Thompson, 1998).

O papel é também constituído por materiais não fibrosos, tais como cargas minerais, agentes de colagem, agentes de retenção e drenagem, agentes de resistência a seco e a húmido, e branqueadores óticos (Roberts, 1996; Scott, 1996; Thompson, 1998).

As cargas são pigmentos minerais brancos finamente divididos, representando em termos de peso, o maior componente não fibroso do papel (Scott, 1996; Thompson, 1998). A sua aplicação no papel tem como objetivo melhorar as seguintes propriedades (Scott, 1996; Laufmann, 2006):

- as propriedades óticas, tais como, a brancura e opacidade;
- a lisura;
- a formação da folha pelo preenchimento dos espaços vazios na rede fibrosa;
- a imprimabilidade<sup>3</sup> devido à maior uniformidade da superfície, maior opacidade e melhor recetividade da tinta, resultando esta última característica numa menor penetração da tinta, *wicking* e *strike-through*<sup>4</sup>;
- a estabilidade dimensional do papel, pois a maior parte das cargas permanece inerte quando molhadas, contrariamente ao que acontece com as fibras;
- a estabilidade do papel no tempo.

Adicionalmente, a utilização de cargas minerais como substituto de uma parte das fibras traz benefícios económicos na produção de papel, dado que as cargas minerais são, em geral, mais baratas que as fibras. Nos papéis comuns, as cargas mais utilizadas são o carbonato de cálcio

---

<sup>3</sup> Imprimabilidade - termo genérico indicativo do desempenho do papel durante o processo de impressão (Suontausta, 1999).

<sup>4</sup> O termo *strike-through* descreve a situação em que alguma tinta penetra no interior do papel. Pode ser medido como o número ou a cobertura de pontos que são visíveis no verso (Oittinen e Saarelma, 1998).

precipitado (PCC), o carbonato de cálcio natural (GCC), os silicatos amorfos e o caulino, em teores que podem variar entre 12% e 26%. Noutro tipo de papéis, utiliza-se ainda o talco e o dióxido de titânio (Laufmann, 2006).

A composição química, morfologia, distribuição de tamanhos, brancura, índice de refração, superfície específica, carga elétrica e abrasividade das partículas, são propriedades fundamentais para caracterizar as cargas (Laufmann, 2006).

Os agentes de colagem interna tornam as fibras e as cargas hidrofóbicas, e são utilizados com o objetivo de controlar as interações líquido/papel, nomeadamente, o espalhamento e a absorção de tintas aquosas no papel (Tiberg *et al.*, 2001). As resinas são tradicionalmente utilizadas como agente de colagem interna em sistemas ácidos de produção de papel. Apresentam como vantagem o fácil controlo do grau de colagem e o facto de o efeito de colagem ser totalmente alcançado quando o papel sai da máquina (Tiberg *et al.*, 2001; Auhorn, 2006;). Contudo, o processo de produção de papel atual decorre em condições neutras e alcalinas, sendo utilizados agentes de colagem sintéticos, tais como, o dímero de alquilceteno (AKD) e o anidrido alcenilsuccínico (ASA) (Thompson, 1998; Tiberg *et al.*, 2001; Auhorn, 2006). O ASA tem sido preferencialmente usado, devido à sua maior reatividade, desenvolvendo cerca de 80% do poder colante total ainda em máquina. Adicionalmente, a cura do ASA ocorre à temperatura ambiente, enquanto no caso do AKD é necessária temperatura adicional (Scott, 1996).

Os agentes de retenção e drenagem são utilizados com o objetivo de reduzir a perda de finos e cargas e melhorar a drenagem da água durante a formação da folha (Auhorn, 2006). Estes agentes podem ser classificados em três categorias: sais inorgânicos, polímeros naturais e polímeros sintéticos (Roberts, 1996; Scott, 1996; Auhorn, 2006). Na primeira categoria, salientam-se o sulfato de alumínio, o cloreto de polialumínio e o cloreto de cálcio. Algumas cargas inorgânicas, como por exemplo a sílica e a bentonite, podem ser usadas em conjunto com estes polímeros (Scott, 1996). O amido catiónico é sem dúvida o agente de retenção mais usado na categoria dos polímeros naturais (Roberts, 1996; Scott, 1996). Os polímeros sintéticos representam o maior grupo de agentes de retenção e drenagem. Caracterizam-se pela sua solubilidade em água e podem ser não iónicos, catiónicos, aniónicos ou anfotéricos, (Scott, 1996). Exemplos destes polímeros incluem poliacrílamidas, poliaminas, cloreto de polidialildimetilamónio (poli-DADMAC), óxido de polietileno e polietilenoiminas (Scott, 1996; Auhorn, 2006).

Frequentemente é necessário aumentar as propriedades de resistência do papel utilizando meios químicos, principalmente quando os meios mecânicos originam efeitos indesejados, como por exemplo a diminuição da opacidade (Roberts, 1996). Os agentes de resistência a seco são normalmente polímeros naturais ou sintéticos, solúveis em água e capazes de formar ligações de hidrogénio. Comercialmente os mais importantes são o amido, gomas vegetais e poliacrílamidas, sendo o primeiro o mais utilizado (Roberts, 1996; Scott, 1996; Auhorn, 2006).

Novos tipos de polímeros recentemente desenvolvidos na forma de polivinilformamida e polivinilamina têm sido introduzidos como agentes de resistência a seco (Auhorn, 2006).

Os agentes de resistência a húmido permitem que uma folha, após ser molhada, tenha a capacidade de manter parte da sua resistência a seco (Roberts, 1996). Os agentes de resistência a húmido mais comuns são as resinas ureia-formaldeído (UF) e melamina-formaldeído (MF) para sistemas de produção de papel em meio ácido, enquanto que nos sistemas alcalinos e neutros utilizam-se as resinas poliamida-epiclorohidrina (PAE) (Roberts, 1996; Scott, 1996; Auhorn, 2006).

Existem duas teorias que explicam o mecanismo de resistência à humidade; a primeira afirma que, em parte, a resistência se deve à reação entre a resina e a celulose, a qual conduz à formação de ligações éter. A outra teoria assume que as resinas, quando expostas ao calor na secção de secagem, formam uma rede reticulada em redor das fibras, protegendo as ligações de hidrogénio interfibras, e inibindo deste modo a absorção de água e o intumescimento. A formação das ligações químicas não está concluída no final do processo de produção de papel, atingindo-se o máximo da resistência a húmido apenas uma a três semanas mais tarde (Scott, 1996; Auhorn, 2006).

Os branqueadores óticos (OBA) ou agentes branqueadores fluorescentes (FWA) são produtos químicos adicionados à suspensão de fibras com o objetivo de aumentar a brancura do papel (Scott, 1996; Auhorn, 2006). São também usados nos tratamentos químicos de superfície. Derivados de ácido diaminostilbeno disulfónico são os agentes branqueadores mais usados na indústria devido às suas propriedades de estabilidade. Os OBA's absorvem a luz na gama ultravioleta do espectro (abaixo dos 370 nm) e reemitem-na no visível na gama do azul (457 nm). Como resultado, obtém-se um efeito fluorescente em que o branco brilhante à luz do dia dissimula o amarelo intrínseco da pasta branqueada (Auhorn, 2006).

Existem, fundamentalmente, dois tipos de papéis utilizados na impressão *inkjet*: o papel comum e o papel revestido. O papel comum, tipicamente utilizado em ambiente de escritório para múltiplas aplicações, é colado internamente e por vezes calandrado (Jürgens, 1999). A penetração da tinta na estrutura do papel e o espalhamento da mesma por ação capilar ao longo das fibras contribuem para a diminuição da densidade de impressão, aumento do *print-through*<sup>5</sup>, e redução da definição (Jürgens, 1999). Uma imagem bem definida, sem *wicking* nem *inter color bleed*, com elevada densidade ótica de impressão e sem *strike-through*, pode ser obtida usando papel revestido com uma formulação composta por sílica gel, álcool polivinílico (PVA), e/ou carboximetilcelulose (CMC) e um polímero catiónico de baixa massa molecular, como por exemplo, polietilenoimina modificada, polivinilamina ou poliacríalmida (Auhorn, 2006). O papel ideal para impressão *inkjet* deve absorver rapidamente o veículo da

---

<sup>5</sup> *Print-through* - impressão visível no verso da folha, devido à grande penetração da tinta na estrutura do papel. É medido como a densidade ótica no verso da folha (Oittinen e Saarelma, 2000).

tinta e, simultaneamente, reter o corante ou pigmento na superfície (Ryu *et al.*, 1999). A retenção do corante na superfície minimiza o *inter color bleed* e o *print-through*, e melhora a definição e a densidade ótica da imagem impressa (Donigian *et al.*, 1999; Sangl e Weigl, 1999; Kettle *et al.*, 2010).

### **2.2.2 - Tratamentos de superfície**

A qualidade de impressão depende do espalhamento e da penetração da tinta, os quais são controlados quer pelas propriedades da tinta (tensão superficial e viscosidade), quer pelas propriedades do papel (energia de superfície, rugosidade e porosidade). As propriedades do papel podem ser modificadas através de diferentes tratamentos de superfície. Estes tratamentos podem ser químicos, como a colagem superficial e o revestimento e/ou mecânico como a calandragem.

O processo de colagem superficial consiste na aplicação de uma camada contínua de uma formulação cujo teor de sólidos pode variar entre 2% e 15%, sendo essencialmente constituída por ligantes (normalmente amido) juntamente com uma agente hidrofóbico (Heikkilä *et al.*, 2000; Tiberg *et al.*, 2001). Por sua vez, o revestimento consiste na deposição de uma camada, com uma espessura de cerca de 10 µm, de uma formulação constituída essencialmente por pigmentos, ligantes e aditivos funcionais, cujo teor de sólidos pode variar entre 50% e 70% (Tiberg *et al.*, 2001; Fardim, 2002). O processo de calandragem consiste na passagem do papel entre dois rolos sob pressão. Este processo tem como objetivo melhorar as propriedades de superfície do papel como a lisura e o brilho. Adicionalmente reduz a porosidade interna e de superfície, diminuindo a absorção de líquidos e a permeabilidade ao ar (Rättö *et al.*, 2001; Schuman *et al.*, 2003).

Os processos de colagem superficial e revestimento são a seguir descritos mais pormenorizadamente.

#### **Colagem superficial**

A colagem superficial consiste em aplicar na superfície do papel, uma camada contínua (filme) de uma solução, tradicionalmente composta por amido e agentes hidrofóbicos. Este processo tem como objetivo principal melhorar a imprimabilidade do papel, proporcionando resistência à penetração de líquidos e melhorando propriedades de superfície e físicas como a resistência superficial e a coesão interna (Klass, 1990; Maurer e Kearney, 1998; Fardim, 2002; Shirazi *et al.*, 2004).

O amido é o ligante mais utilizado na colagem superficial, pois tem um custo relativamente baixo, é obtido a partir de fontes renováveis (milho, tapioca, trigo ou batata) e é

biodegradável (Scott, 1996; Maurer e Kearney, 1998; Bruun, 2000). Quimicamente, é um polímero de elevada massa molecular composto por unidades de glucopirranose ligadas pelos carbonos 1 e 4 (Scott, 1996; Auhorn, 2006). A maioria dos amidos ocorre como uma mistura de moléculas lineares e ramificadas, sendo a fração linear e ramificada designada por amilose e amilopectina, respetivamente. A amilose representa a fração menor, no entanto, a proporção relativa depende da fonte de amido (Scott, 1996; Bruun, 2000; Auhorn, 2006).

O amido nativo pode ser modificado de modo a melhorar propriedades como o poder colante, a retenção de água e a reologia. Esta modificação é efetuada basicamente por dois processos: degradação e substituição. A degradação pode ser realizada por via enzimática ou por oxidação termoquímica. Relativamente à modificação por substituição, usualmente envolve reações de oxidação, eterificação, esterificação ou a introdução de ligações cruzadas (Bruun, 2000). Estas reações permitem obter amidos com características diferenciadas, nomeadamente propriedades hidrofóbicas ou diferentes cargas iónicas (catiónicas, aniónicas e anfotéricas). Os amidos modificados são utilizados quer no processo de colagem superficial, quer no revestimento (Järnström *et al.*, 1995; Maurer e Kearney, 1998; Lee *et al.*, 2002; Andersson *et al.*, 2003; Jonhed e Järnström, 2003; Lipponen *et al.*, 2004; Shirazi *et al.*, 2004).

Polímeros como o álcool polivinílico, o alginato de sódio e a carboximetilcelulose são também usados na colagem superficial (Boylan, 1997; Hentzchel, 2000; Fardim, 2002; Sousa, 2008; Sousa *et al.*, 2010a). À solução de amido podem ser adicionados polímeros hidrofóbicos, sendo os copolímeros de estireno-anidrido maleico (SMA) e estireno-acrilato os mais utilizados (Batten Jr, 1995; Garrett e Lee, 1998; Andersson *et al.*, 2003; Koskela e Hormi, 2003; Moutinho *et al.*, 2007; Moutinho *et al.*, 2010; Sousa *et al.*, 2010b). A introdução de polímeros catiónicos na formulação de colagem superficial torna a superfície do papel catiónica, permitindo a fixação das tintas de impressão *inkjet* aniónicas através da neutralização de carga, originando propriedades de resistência à água superiores (Rahman, 2003). A adição de polímeros catiónicos, como o poli-DADMAC e o poliquaternário-11, à formulação de colagem superficial encontra-se referenciada, permitindo obter papéis com boa capacidade de reprodução de cor (Sousa, 2008). No mesmo estudo, é referida a incorporação de polivinilpirrolidona e de um copolímero acrílico na formulação. O copolímero acrílico origina papéis com baixa área *gamut*<sup>6</sup>, elevada densidade ótica de impressão do preto e elevada qualidade de impressão de linhas e pontos. Contrariamente a este, o polímero polivinilpirrolidona, origina elevada área *gamut*, mas tem resultados menos positivos ao nível da qualidade da linha e dos pontos (Sousa, 2008).

---

<sup>6</sup> Área *gamut* - parâmetro técnico de avaliação da qualidade de impressão, o qual dá indicação da capacidade de reprodução de cor.

Em alguns casos, são adicionados pigmentos à formulação de colagem superficial, a um baixo teor de sólidos comparativamente à formulação de revestimento, de modo a reduzir a porosidade, aumentar a opacidade, brancura e lisura, e assim melhorar a imprimabilidade (Bailey e Bown, 1990; Turunen, 1993; Boylan, 1997; Tiberg *et al.*, 2001). Neste caso, o processo é designado por pigmentação (Bailey e Bown, 1990; Turunen, 1993). A incorporação de sílica gel amorfa na formulação de colagem superficial permite obter bons resultados em termos de capacidade de reprodução de cor, contudo, a qualidade de impressão da linha e dos pontos é fraca (Sousa, 2008).

A utilização de agentes de reticulação (*crosslinkers*) à base de zircónio, juntamente com amido ou outros polímeros utilizados na colagem superficial, aumenta a eficiência do processo de colagem superficial, permitindo melhorar a qualidade do papel, a *runnability*<sup>7</sup> da máquina e simultaneamente reduzir os custos totais (Solutions!, 2005). Uma formulação de colagem superficial constituída por polímeros base glicol éter, um ou mais agentes de colagem e amido, permite obter melhorias ao nível do *mottling*<sup>8</sup>, *strike-through* e densidade ótica de impressão do preto. Adicionalmente, esta formulação pode conter cloreto de magnésio, o qual tem efeito positivo sobre os mesmos parâmetros de qualidade de impressão (Varnell, 2008). Encontra-se também referenciada a utilização de cloreto de cálcio, como agente de fixação das tintas *inkjet* base pigmento à superfície do papel, melhorando a densidade ótica de impressão e a definição da imagem (Varnell, 2009; Lundberg, 2011). Segundo Lundberg (2011), as tintas pigmentadas possuem dispersantes aniónicos para estabilizar a tinta e evitar a agregação indesejada das partículas. A adição de sais metálicos na superfície do papel altera a estabilidade da tinta, protegendo as forças repulsivas que a estabilizam e fazendo com que os pigmentos se agreguem rapidamente. Recentemente, Saraiva *et al.* (2010) estudaram o efeito da modificação da superfície do papel com polioxometalatos sobre a qualidade de impressão. A aplicação destes compostos origina papéis com elevada polaridade, o que permite a rápida difusão do veículo da tinta *inkjet*, melhorando assim o *inter color bleed*. Adicionalmente, a presença de grupos catiónicos ( $[\text{C}_3\text{H}_6\text{ON}(\text{CH}_3)_3]^+$ ) na superfície do papel, proporciona locais de interação com os grupos sulfónicos ou carboxílicos (aniónicos) das tintas, promovendo a imobilização do corante à superfície do papel, contribuindo desta forma para melhorar a densidade ótica de impressão e a área *gamut*. A síntese e aplicação de novos produtos na colagem superficial, nomeadamente agentes quaternários derivados de ácidos gordos, permitiu melhorar os parâmetros de qualidade da linha e dos pontos, comparativamente à utilização de outros agentes sintéticos normalmente utilizados. No entanto, ao nível da capacidade de reprodução de cor, os resultados não foram positivos (Koskela e Hormi 2003; Sousa *et al.*, 2010b). A baixa energia de superfície do papel, resultante da longa cadeia alifática da molécula, permite a retenção

---

<sup>7</sup> *Runnability* - Capacidade do papel passar por um determinado processo sem causar perturbações e paragens.

<sup>8</sup> *Mottling* - Não uniformidade da área impressa.

da tinta à superfície, impedindo-a de se espalhar e penetrar na estrutura do papel, obtendo-se assim um bom desempenho em termos da qualidade de linhas e pontos. Contudo, a componente ácida apresentada pelo papel tratado com este composto pode explicar o efeito negativo sobre a reprodução de cor (Sousa *et al.*, 2010b). Segundo Zhmud (2003), a acidez da superfície do papel é uma das razões para a mudança de cor, pois pode alterar o estado de ionização da substância que dá cor e, deste modo, mudar o espectro de absorção da molécula de corante. A probabilidade desta mudança ocorrer é maior nas tintas base corante.

A operação de colagem superficial pode ser efetuada em contínuo na máquina de papel ou numa operação independente. Normalmente, a deposição da formulação de colagem é realizada através de um sistema de rolos, em que as duas faces do papel podem ser tratadas. A quantidade de formulação aplicada (*pick-up*) e a uniformidade do filme podem estar associados a três fatores principais:

- Formulação: composição química, teor de sólidos, viscosidade e temperatura (Klass, 1990; Andersson *et al.*, 2003; Shirazi *et al.*, 2004);
- Papel base: grau de colagem interna, gramagem, rugosidade e porosidade (Klass, 1990; Cho e Garnier, 2000);
- Condições de aplicação: tecnologia, velocidade e temperatura de secagem (Klass, 1990; Andersson *et al.*, 2003; Shirazi *et al.*, 2004).

## Revestimento

O revestimento tem como objetivo melhorar as propriedades de impressão do papel, pois este preenche as irregularidades da superfície do papel base. O preenchimento dos poros de superfície e das irregularidades influencia a absorção da tinta e, conseqüentemente, melhora a capacidade de reprodução de uma imagem impressa nos mais pequenos detalhes da imagem original (Lehtinen, 2000a). O processo de revestimento consiste em aplicar uma suspensão aquosa designada por formulação de revestimento, numa ou em ambas as faces do papel. Após a aplicação, o revestimento é seco e submetido a um processo de acabamento (calandragem) de modo a desenvolver propriedades como a lisura e o brilho (Lehtinen, 2000a; Auhorn, 2006).

A formulação de revestimento é constituída por vários componentes, sendo os mais importantes em termos de volume e custo, os pigmentos minerais e os ligantes (Lehtinen, 2000a; Auhorn, 2006). A inclusão de aditivos específicos, como dispersantes, coligantes e espessantes, podem influenciar e controlar o teor de sólidos, a reologia, a retenção de água e a imobilização da formulação durante o processo de revestimento. Outros aditivos, como por exemplo, lubrificantes, insolubilizantes, branqueadores óticos e agentes antiespuma, podem

influenciar a estrutura física e as propriedades óticas da superfície bem como as propriedades da camada de revestimento, (Auhorn, 2006).

Os pigmentos minerais são o maior constituinte de uma formulação de revestimento. A sua proporção no revestimento seco pode variar entre 80% e 95%, podendo ser utilizado apenas um único tipo de pigmento, ou mais vulgarmente, uma combinação de vários tipos (Lehtinen, 2000a; Auhorn, 2006). Os pigmentos convencionais como o caulino, carbonato de cálcio e dióxido de titânio (Lehtinen, 2000a; Tiberg, 2001; Auhorn, 2006) apresentam algumas limitações, nomeadamente uma reduzida fração de vazios disponível para a absorção de líquidos e diâmetro de poros estreito para o fluxo de fluidos (Lee *et al.*, 2005a). No sentido de colmatar estas limitações, foram desenvolvidas novas tecnologias que aplicam a sílica como pigmento, a qual combina elevada porosidade e elevada área superficial, proporcionando rápida secagem da tinta e fixação dos corantes (Lee e Joyce, 2002; Kettle *et al.*, 2010). Vários tipos de sílica são referidos na literatura como constituintes das formulações de revestimento - sílica amorfa, precipitada, fumada (ou coloidal) e gel (Donigian *et al.*, 1999; Ryu *et al.*, 1999; Hladnik e Muck, 2002; Lee e Joyce, 2002; Lee *et al.*, 2005a; Lee *et al.*, 2005b; Svanholm, 2007). Porém, a sílica, para além de ser dispendiosa, apresenta limitações de utilização ao nível do teor de sólidos. Geralmente, o teor de sólidos da formulação de revestimento contendo sílica deve ser inferior a 20% (Klass, 2007). Como alternativa à sílica, têm sido desenvolvidos ou modificados pigmentos, como o carbonato de cálcio (Donigian *et al.*, 1999; Superka e Janson, 2000; Svanholm, 2007), caulino (Malla e Devisetti, 2005) e zeólitos (Klass, 2007). Outros estudos envolvem a utilização de alumina (ou óxido de alumínio) (Lee *et al.*, 2005a; Lee *et al.*, 2005b), alumina fumada (Lee e Joyce, 2002) e alumina trihidratada (ou hidróxido de alumínio) (Lee *et al.*, 2005b). Encontra-se também na literatura, referência a revestimentos que empregam boemites modificadas cationicamente (Shi *et al.*, 2004) e estudos de adsorção de tintas *inkjet* em hidróxidos de dupla camada (Auxilio *et al.*, 2010).

Os ligantes são o segundo maior componente da formulação. Estes têm como principal objetivo ligar os pigmentos entre si, e simultaneamente ao papel base. Processualmente, afetam a viscosidade da formulação de revestimento (Lehtinen, 2000a; Lehtinen, 2000b). Geralmente é utilizado um sistema de combinação de dois ligantes; um ligante principal responsável pela função de ligação e um coligante, usado em menor proporção, para controlo da reologia e das propriedades de retenção de água da formulação (Lehtinen, 2000b; Auhorn, 2006). A quantidade de ligante na formulação de revestimento pode variar entre 5 a 20%, relativamente à quantidade de pigmento seco (Lehtinen, 2000a). Os ligantes podem ser classificados de acordo com a sua origem e solubilidade em água. No grupo dos ligantes insolúveis em água e de origem sintética, encontram-se os látexes (estireno-butadieno, estireno-acrilato e acetato polivinílico). No grupo dos ligantes solúveis em água, estes podem ser de origem natural, como os amidos, proteínas e derivados de celulose

(carboximetilcelulose), ou podem ser sintéticos, como o álcool polivinílico (Lehtinen, 2000b). Na seleção dos ligantes deve ter-se em conta o desempenho da formulação durante o processo de revestimento (reologia e *runnability*) e o desempenho do revestimento, nomeadamente ao nível da resistência, porosidade, propriedades óticas e absorção da tinta (Lehtinen, 2000b). Lamminmäki *et al.* (2010) demonstraram que a penetração da tinta é mais lenta num revestimento que contém como ligante o PVA comparativamente ao que contém estireno-acrilato. Segundo estes autores, o PVA absorve água e intumesce, causando a obstrução dos pequenos poros responsáveis pelo efeito de capilaridade. Por sua vez, o estireno-acrilato produz uma camada de revestimento mais permeável, onde a velocidade de penetração da tinta é maior, originando menor densidade de impressão e problemas de *print-through*, pois os corantes tendem a penetrar mais profundamente na estrutura do revestimento.

Os aditivos presentes na formulação de revestimento constituem um grupo heterogéneo de substâncias que cumprem várias funções quer na formulação, quer na camada de revestimento. Os espessantes têm como principal função ajustar a viscosidade da formulação e conferir o nível de retenção de água adequado (Auhorn, 2006). Os principais produtos usados como espessantes são a carboximetilcelulose, o álcool polivinílico, copolímeros acrílicos e espessantes associativos<sup>9</sup> (Wallström e Järnström, 2007; Auhorn, 2006). Os lubrificantes são utilizados para melhorar a *runnability* do processo de revestimento, aumentar a deformação plástica do revestimento seco na supercalandragem<sup>10</sup>, prevenindo desta forma, as fraturas do filme de ligante e melhorando o brilho. O lubrificante mais comum é o estearato de cálcio. Os insolubilizantes ou agentes de reticulação têm como função aumentar a resistência à água (Heikkilä, 2000; Auhorn, 2006). Os insolubilizantes tradicionalmente utilizados são o glioxal, resinas de melamina-formaldeído e ureia-formaldeído. A nova geração de insolubilizantes tem como base o zircónio, sendo o carbonato de amónio-zircónio (AZC) o produto mais usado (Auhorn, 2006).

Outros aditivos incluem dispersantes, agentes antiespuma, agentes para controlar o pH, e branqueadores óticos (Heikkilä, 2000; Auhorn, 2006). A quantidade de cada aditivo na formulação de revestimento é normalmente inferior a 2% do teor de sólidos totais (Lehtinen, 2000a). A inclusão de aditivos catiónicos na formulação de revestimento permite fixar o corante da tinta (geralmente aniónico) à superfície do revestimento, através de interações eletrostáticas. Deste modo, obtém-se maior densidade de impressão, melhor definição da imagem e maior resistência da impressão à água (Ryu *et al.*, 1999; Lee *et al.*, 2007; Sreekumar *et al.*, 2007; Lamminmäki *et al.*, 2011a; Lamminmäki *et al.*, 2011b). Contudo,

---

<sup>9</sup> Espessante associativo consiste, essencialmente, num polímero hidrofílico com grupos terminais ou cadeias laterais fortemente hidrofóbicas (Auhorn, 2006).

<sup>10</sup> Supercalandragem - o papel passa por entre uma série de rolos sob pressão. Essa passagem é feita alternadamente entre rolos duros e rolos macios.

Svanholm (2007), apesar de obter resultados positivos na utilização dos aditivos catiónicos ao nível da área *gamut*, observou efeitos contraditórios ao nível da definição da linha, nomeadamente em termos de largura de linha e *blur*<sup>11</sup>. Segundo o autor, este resultado deve-se às irregularidades na estrutura do revestimento, provocadas pelo polieletrólito catiónico, pois este é um floculante eficiente. Exemplos de aditivos catiónicos usados no revestimento são: poli-DADMAC, copolímero de estireno-anidrido maleico imida (SMAl) e polivinilpirrolidona (PVP) (Ryu *et al.*, 1999; Lee *et al.*, 2007; Sreekumar *et al.*, 2007; Svanholm, 2007; Lamminmäki *et al.*, 2011a; Lamminmäki *et al.*, 2011b; Lamminmäki *et al.*, 2011c).

## 2.3 - Imprimabilidade

A imprimabilidade é entendida como a qualidade de impressão resultante da interação entre as propriedades do papel e os parâmetros de impressão (tinta e variáveis do processo de impressão) (Suontausta, 1999; Mettänen e Ritala, 2009; Mettänen, 2010). A *runnability*, isto é, a passagem do papel pela impressora, sem causar problemas de encravamento ou quebras, pode também ser vista como parte da imprimabilidade (Mettänen e Ritala, 2009). Pelo facto de englobar todas as propriedades do papel que contribuem para uma boa qualidade da impressão, a imprimabilidade não pode ser expressa como um único valor numérico (Singh, 2008). Propriedades como a topografia de superfície, rugosidade, permeabilidade, porosidade, formação, opacidade, brancura, absorção e energia de superfície afetam a imprimabilidade (Suontausta, 1999; Singh, 2008; Mettänen, 2010).

A qualidade de impressão descreve o resultado final da impressão ou a qualidade de uma imagem impressa (Suontausta, 1999). É um conceito complexo e por isso difícil de ser expresso em termos quantitativos. Depende essencialmente do olho e da mente do observador. Contudo, foram desenvolvidos métodos instrumentais para avaliar diferentes parâmetros da qualidade de impressão (Kowalczyk e Trksak, 1998; Briggs *et al.*, 1999; Fleming *et al.*, 2003; Tse, 2007a). Exemplos desses parâmetros são a densidade ótica de impressão, área *gamut*, brilho de impressão, uniformidade da imagem impressa, ganho e circularidade do ponto, largura da linha, *raggedness* e *blur*, *inter color bleed*, *print-through* e *strike-through* (Wågberg e Wågberg, 1996; Kowalczyk e Trksak, 1998; Tse e Klein, 1998; Briggs *et al.*, 1999; Suontausta, 1999; Superka e Janson, 2000; Breda, 2001; Fleming *et al.*, 2003; Malla e Devisetti, 2005; Moutinho *et al.*, 2007; Sousa *et al.*, 2007; Svanholm, 2007; Tse, 2007a; Tse, 2007b; Singh, 2008; Sousa, 2008; Moutinho *et al.*, 2010; Saraiva *et al.*, 2010; Sousa *et al.*, 2010a; Sousa *et al.*, 2010b).

---

<sup>11</sup> *Blur* - Parâmetro indicativo da definição ou contraste.

### **2.3.1 - Caracterização das propriedades do papel**

As propriedades do papel podem ser classificadas em três categorias: propriedades estruturais e de superfície, óticas, e de resistência (Thompson, 1998). Como referido anteriormente, as propriedades estruturais e de superfície, e as propriedades óticas, afetam a imprimabilidade, e por esta razão são a seguir descritas.

#### **Propriedades estruturais e de superfície**

##### ***Gramagem***

A gramagem é definida como a quantidade de massa por unidade de área de papel e é expressa em  $\text{g/m}^2$ . Esta propriedade fundamental do papel é determinada pesando uma amostra de papel com um tamanho padrão. O valor de gramagem corresponde à razão entre a massa e a área da amostra (Thompson, 1998; Tillmann, 2006).

##### ***Espessura***

A espessura corresponde à distância perpendicular entre as duas superfícies da folha, a qual pode ser medida, por exemplo, com um micrómetro (Thompson, 1998).

##### ***Lisura/Rugosidade***

Uma das propriedades que mais afeta a qualidade de impressão é a estrutura da superfície do papel, geralmente referida como lisura ou pelo seu termo oposto - rugosidade. Ambos os termos são usados devido à gama alargada de métodos disponíveis para medir quer a lisura, quer a rugosidade. Estes métodos podem ser divididos em duas categorias: métodos indiretos e métodos diretos (Thompson, 1998). Na maior parte dos métodos indiretos, a rugosidade é quantificada através de instrumentos baseados no princípio de escoamento de ar. Estes instrumentos são fáceis de operar, contudo, pelo facto de a medição ser realizada sob uma área ampla, não fornecem informação detalhada da topografia da superfície, obtendo-se apenas um valor médio de rugosidade (Thompson, 1998; Tiberg *et al.*, 2001; Angélico *et al.*, 2005). O princípio de medida destes instrumentos consiste em medir a quantidade de ar que se escapa, sob uma determinada pressão, entre uma superfície plana (consistindo na cabeça de medida) e a superfície do papel (Wagberg e Johansson, 1993). A quantificação do fluxo de ar escoado pode ser determinada, quer pela fixação do volume de ar e medição do tempo necessário ao seu escoamento na superfície da folha (métodos Bekk e Gurley), quer fixando o tempo e medindo o volume de ar escoado (método Bendtsen) (Angélico *et al.*, 2005). A

técnica Parker Print-Surf (PPS) é também baseada no princípio de escoamento de ar, no entanto, a velocidade do fluxo de ar é medida e calibrada em termos de rugosidade PPS, a qual é expressa em unidades  $\mu\text{m}$  (Thompson, 1998).

Os métodos diretos para a quantificação da rugosidade baseiam-se nas imagens das características topográficas da superfície, usando métodos de contacto ou sem contacto (Tiberg *et al.*, 2001; Angélico *et al.*, 2005). No primeiro caso, o varrimento da superfície é realizado através de uma sonda que contacta com a amostra, registrando-se a altura da posição da sonda à medida que esta se desloca ao longo da superfície. Pelo facto de, neste método, existir contacto, podem ocorrer danos em materiais como o papel. Os métodos sem contacto incluem a microscopia eletrónica de varrimento (SEM), a microscopia confocal de varrimento laser (CLSM), e a perfilometria ótica empregando diferentes princípios (Wagberg e Johansson, 1993; Wygant, 2000; Tiberg *et al.*, 2001; Mao *et al.*, 2003; Angélico *et al.*, 2005; Chinga *et al.*, 2007; Ashori *et al.*, 2008; Sheen *et al.*, 2008; Vernhes *et al.*, 2008; Samyn *et al.*, 2011). A microscopia de força atômica (AFM) é outra técnica utilizada para quantificar a rugosidade de superfície (Wygant, 2000; Tiberg *et al.*, 2001; Samyn *et al.*, 2011). Utiliza um princípio semelhante ao método de contacto com sonda, contudo, a sonda não contacta fisicamente com a amostra, pois esta técnica é extremamente sensível, permitindo medir interações físicas de longo alcance (Tiberg *et al.*, 2001).

Os vários métodos diretos diferem na velocidade, resolução e área de medida (Tiberg *et al.*, 2001; Samyn *et al.*, 2011). Porém, todos possibilitam a obtenção de imagens a duas dimensões (varrimento em linha) ou a três dimensões (mapa topográfico), as quais são processadas de modo a extrair diferentes parâmetros que descrevem a topografia da superfície (Tiberg *et al.*, 2001; Gadelmawla *et al.*, 2002; Vernhes *et al.*, 2008; Samyn *et al.*, 2011). A figura 2.6 mostra o perfil resultante do varrimento em linha através de perfilometria ótica e a definição de alguns dos parâmetros topográficos mais utilizados.

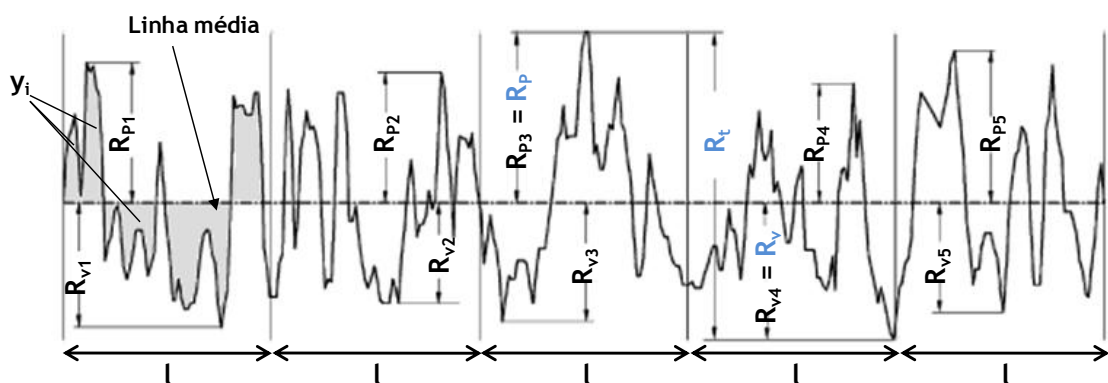


Figura 2.6 - Perfil 2D e definição dos parâmetros  $R_p$ ,  $R_v$  e  $R_t$  (adaptado de Gadelmawla *et al.*, 2002).

Os vários parâmetros são calculados por comparação com a linha média, e são definidos da seguinte forma (Gadelmawla *et al.*, 2002):

$R_a$  - média aritmética da rugosidade: é a média aritmética do valor absoluto dos desvios de altura da superfície ( $y_i$ ), medida a partir da linha média, ao longo de cada um dos comprimentos de amostragem ( $l$ ). Este parâmetro não é sensível a variações no perfil, nem à distribuição espacial das irregularidades da superfície.

$R_q$  - raiz quadrada da média da rugosidade: é a raiz quadrada da média aritmética dos quadrados dos desvios ( $y_i$ ) face à linha média ao longo de cada um dos comprimentos de amostragem.

$R_p$  - altura máxima do pico: é definida como a altura máxima do perfil acima da linha média, ao longo de todo o comprimento do perfil.

$R_v$  - profundidade máxima do vale: é definida como a profundidade máxima do perfil abaixo da linha média, ao longo de todo o comprimento do perfil.

$R_t$  - altura máxima do perfil: é definida como a distância vertical entre o pico mais alto e o vale mais profundo, ao longo de todo o comprimento do perfil ( $R_t = R_p + R_v$ ).

$R_z$  - altura de dez pontos: o sistema ISO define este parâmetro como a diferença em altura entre a média dos cinco picos mais altos e os cinco vales mais profundos ao longo de todo o comprimento do perfil. Este parâmetro, comparativamente ao parâmetro  $R_a$ , é mais sensível a ocasionais picos elevados ou vales profundos.

Segundo alguns autores, os valores de rugosidade obtidos por perfilometria ótica são concordantes com os obtidos pelo método PPS (Wagberg e Johansson, 1993; Ashori *et al.*, 2008; Vernhes *et al.*, 2008). Contudo, segundo Wagberg e Johansson (1993), em papéis muito lisos os resultados diferem significativamente.

### ***Permeabilidade ao ar/Porosidade***

A permeabilidade ao ar é definida como o fluxo médio de ar que passa através de uma área definida do papel, provocada por uma diferença de pressão entre as duas faces, durante um determinado tempo. Tem como unidades  $\mu\text{m}/\text{Pa}\cdot\text{s}$  (Thompson, 1998). Exemplos de instrumentos para medir a permeabilidade ao ar são: Parker Print-Surf, Gurley e Sheffield. A medição da permeabilidade ao ar pode fornecer informação acerca da porosidade relativa de diferentes papéis. Devido à baixa viscosidade do ar, esta propriedade, está mais relacionada com o volume total e a conectividade dos poros, do que com o tamanho dos poros (Wygant, 2000).

A porosidade é uma propriedade adimensional, definida como a razão entre o volume de poros e o volume total de um material poroso (Kajanto *et al.*, 1998; Goel *et al.*, 2001; Webb, 2001). O volume de uma folha de papel é a soma do volume das fibras (sólido) e dos poros

(ar). A densidade aparente da folha de papel pode ser obtida dividindo a gramagem da folha pela sua espessura. O inverso da densidade aparente é designado por volume específico aparente e inclui o volume de vazio entre as fibras, assim como o volume de vazio dentro das fibras (Kajanto *et al.*, 1998; Goel *et al.*, 2001). A porosidade ( $\varepsilon$ ) é calculada pela equação 2.1, assumindo que a densidade das fibras de celulose ( $\rho_{fibras}$ ) é 1,50 g/cm<sup>3</sup> (Kajanto *et al.*, 1998).

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{apaente}}{\rho_{fibras}} \quad (2.1)$$

A porosimetria de mercúrio é uma das técnicas mais utilizadas para caracterizar materiais porosos, permitindo aceder a parâmetros como porosidade, distribuição de tamanho de poros e densidade. O princípio de medida da porosimetria de mercúrio consiste na imersão da amostra em mercúrio e na medição do volume de mercúrio intrudido na amostra à medida que a pressão aplicada aumenta. O mercúrio é um fluido que não molha, pois forma com o papel um ângulo de contacto superior a 90°. Por esta razão, o mercúrio não penetra nos poros por ação capilar, sendo a sua intrusão forçada pela pressão aplicada, a qual aumenta progressivamente (Wygant, 2000; Tiberg *et al.*, 2001). A equação 2.2 relaciona a pressão aplicada com o tamanho do menor poro intrudido (Webb, 2001).

$$D = - \frac{4\gamma \cos\theta}{P} \quad (2.2)$$

Nesta equação, D é o diâmetro do poro,  $\gamma$  e  $\theta$  correspondem respetivamente à tensão superficial e ao ângulo de contacto do mercúrio e P é a pressão aplicada.

Para um determinado sistema sólido-mercúrio, o numerador da equação 2.2 é constante, obtendo-se uma relação simples, a qual expressa que o tamanho do poro intrudido pelo mercúrio é inversamente proporcional à pressão (Webb, 2001). Deste modo, a pressão aplicada é convertida em tamanho de poro e os valores do volume de mercúrio intrudido são representados em função do tamanho de poro. A figura 2.7 mostra a distribuição de tamanhos de poros diferencial e cumulativa, obtida pela técnica de porosimetria de mercúrio. Nesta figura, duas gamas de poros podem ser detetadas; os poros maiores do que 10  $\mu\text{m}$ , os quais estão predominantemente localizados à superfície e, por isso, são associados à porosidade de superfície, e os poros menores do que 10  $\mu\text{m}$  que correspondem à porosidade interna (Moura *et al.*, 2005).

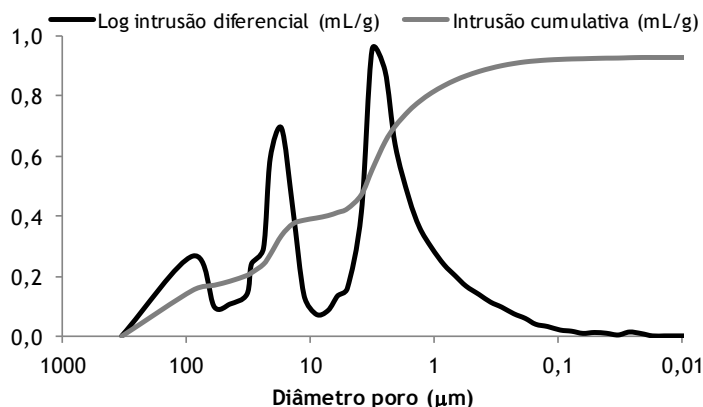


Figura 2.7 - Curva diferencial e cumulativa da distribuição do tamanho de poros, obtidas por porosimetria de mercúrio.

O facto de a equação 2.2 assumir que os poros possuem geometria cilíndrica é uma das maiores limitações da técnica de porosimetria de mercúrio (Moura *et al.*, 2005).

Outros métodos de determinação da porosidade envolvem técnicas de análise de imagem. A microtomografia de raios-x ( $X\text{-}\mu\text{CT}$ ) e a  $X\text{-}\mu\text{CT}$  com radiação de sincrotrão, são técnicas não destrutivas e não invasivas, capazes de visualizar a estrutura tridimensional das amostras e, por esse motivo, encontra-se referenciada a sua utilização para determinação da porosidade (Samuelsen *et al.*, 1999; Goel *et al.*, 2001; Chinga-Carrasco *et al.*, 2008). Segundo Goel *et al.* (2001), os valores de porosidade obtidos com  $X\text{-}\mu\text{CT}$  são comparáveis aos calculados a partir da densidade aparente e aos obtidos por porosimetria de mercúrio. Imagens de secções transversais e da superfície de papéis revestidos, obtidas por SEM, foram processadas de modo a calcular a porosidade e as características dos poros, nomeadamente área e orientação dos poros internos e diâmetros dos poros de superfície (Chinga e Helle, 2002; Chinga e Helle, 2003). Os valores de porosidade obtidos por SEM são superiores aos obtidos por  $X\text{-}\mu\text{CT}$  com radiação de sincrotrão (Chinga-Carrasco *et al.*, 2008). A microscopia de força atómica foi também utilizada para caracterizar a estrutura porosa de revestimentos na direção Z. A partir dos mapas topográficos obtidos para os cortes de secção transversal do revestimento, foi possível determinar parâmetros como porosidade, diâmetro médio, densidade e volume médio de poros (di Risio e Yan, 2006).

### **Energia de superfície**

A energia de superfície e a tensão superficial são conceitos equivalentes, sendo o primeiro termo aplicado a sólidos enquanto que o segundo é aplicado a líquidos. A energia de superfície é definida como o trabalho que é necessário realizar para aumentar a superfície em uma unidade de área, sendo apresentada em unidades de  $\text{mN/m}$  ou  $\text{mJ/m}^2$  (Grundke, 2001). A determinação da energia de superfície é realizada de forma indireta, com base em

medições de ângulos de contacto. Se uma gota de líquido é depositada sobre uma superfície sólida, como mostra a figura 2.8, a gota permanece em equilíbrio pelo balanceamento de três forças de tensão interfacial geradas entre: o sólido e o líquido ( $\gamma_{SL}$ ), o sólido e o vapor ( $\gamma_{SV}$ ), e o líquido e o vapor ( $\gamma_{LV}$ ). O ângulo de contacto ( $\theta$ ) é o ângulo formado por uma gota de líquido na fronteira das três fases, onde o líquido, o vapor e o sólido se intercectam, situando-se entre o plano tangente à superfície do líquido e o plano tangente à superfície do sólido no ponto de interceção (Erbil, 2006).

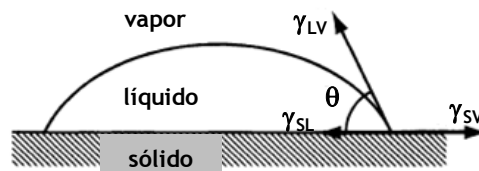


Figura 2.8 - Balanço de forças que originam o ângulo de contacto (adaptado de Grundke, 2001).

O ângulo de contacto é uma medida quantitativa da molhagem de um sólido por um líquido. Valores de  $\theta$  baixos indicam uma forte interação sólido-líquido, de tal forma que o líquido tende a espalhar-se sobre o sólido, molhando-o, enquanto valores elevados de  $\theta$  indicam fraca interação e reduzida molhagem (Erbil, 2006). Do ponto de vista de equilíbrio termodinâmico, é possível distinguir dois regimes distintos: molhagem completa e molhagem parcial. No regime de molhagem completa, o ângulo de contacto é zero, e o líquido forma um filme fino na superfície do sólido. A molhagem parcial ocorre quando o ângulo de contacto é finito (maior que zero). Neste regime, se o ângulo de contacto for superior a  $90^\circ$  considera-se uma situação de não molhagem (Grundke, 2001; Erbil, 2006).

O balanço de forças da figura 2.8 foi descrito pela primeira vez por Young através da seguinte equação (Erbil, 2006):

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (2.3)$$

Com base nesta equação, diferentes modelos teóricos foram desenvolvidos para determinar a energia de superfície de um sólido. Os principais modelos são: a média geométrica de Owens, Wendt, Rabel e Kaelble, a média harmónica, a equação de estado e a aproximação ácido-base desenvolvida por Good e van Oss (Adão *et al.*, 1999; Clint, 2001; Gindl *et al.*, 2001; Rankl *et al.*, 2003; Żenkiewicz, 2007). Dependendo do modelo utilizado, o ângulo de contacto de um ou mais líquidos de diferentes polaridades deverá ser medido, permitindo também calcular as diferentes componentes da energia de superfície.

Um dos modelos mais utilizado é o da média geométrica, definido de acordo com Owens, Wendt, Rabel e Kaelble e por isso também designado por método de Owens-Wendt. Este modelo assume a aditividade das contribuições polares resultantes da interação entre dois dipolos permanentes (interações de Keesom) e dipolo permanente-dipolo induzido (interações

de Debye), e das contribuições apolares ou dispersivas resultantes da interação entre dois dipolos induzidos (interações de London) (Rankl *et al.*, 2003). A energia de superfície e as respetivas componentes polar e dispersiva são determinadas pela equação 2.4 (Adão *et al.*, 1999).

$$\gamma_{LV} (1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_{SV}^d \cdot \gamma_{LV}^d} + 2\sqrt{\gamma_{SV}^p \cdot \gamma_{LV}^p} \quad (2.4)$$

Nesta equação os índices superiores p e d são a componente polar e dispersiva da tensão superficial, respetivamente. Devem ser utilizados no mínimo dois líquidos teste, cuja tensão superficial, componente polar e componente dispersiva sejam conhecidas.

O modelo da média geométrica pode aplicar-se a sólidos com baixa ou elevada energia de superfície. Contrariamente a este, o modelo da média harmónica é aplicado apenas a materiais com baixa energia de superfície e é definido pela seguinte equação (Vähä-Nissi e Kuusipalo, 1998):

$$\gamma_{LV} (1 + \cos \theta) = 4\left(\frac{\gamma_{SV}^d \cdot \gamma_{LV}^d}{\gamma_{SV}^d + \gamma_{LV}^d} + \frac{\gamma_{SV}^p \cdot \gamma_{LV}^p}{\gamma_{SV}^p + \gamma_{LV}^p}\right) \quad (2.5)$$

Um outro modelo teórico utilizado na determinação da energia de superfície é a equação de estado proposta por Neumann, a qual é expressa pela equação 2.6 (Grundke, 2001).

$$\cos \theta = -1 + 2\sqrt{\frac{\gamma_{SV}}{\gamma_{LV}}} e^{-\beta(\gamma_{LV} - \gamma_{SV})^2} \quad (2.6)$$

Nesta equação,  $\beta$  é uma constante empírica que assume o valor de 0,0001247 m<sup>2</sup>/mJ<sup>2</sup>. A principal vantagem deste modelo consiste na necessidade de utilizar apenas um líquido para a medição do ângulo de contacto. Segundo a literatura, este modelo é aplicável apenas a sistemas apolares (Grundke, 2001).

O modelo mais recente para determinação das componentes da energia de superfície foi desenvolvido por Good e van Oss. De acordo com este modelo, a energia de superfície pode ser separada em duas componentes: a componente de Lifshitz-van der Waals ( $\gamma^{LW}$ ) e a componente ácido-base ( $\gamma^{AB}$ ). A componente  $\gamma^{LW}$  inclui não só as interações de London, mas também as interações de Keesom e Debye. A componente  $\gamma^{AB}$  tem em conta as interações doador e recetor de eletrões, abrangendo assim duas componentes: a correspondente ao recetor de eletrões ( $\gamma^+$ ) ou componente ácida e a correspondente ao doador de eletrões ( $\gamma^-$ ) ou componente base, as quais são complementares e dão origem à componente ácido-base da seguinte forma (Adão *et al.*, 1999; Shen *et al.*, 1999; Clint, 2001; Gindl *et al.*, 2001; Rankl *et al.*, 2003):

$$\gamma^{AB} = 2\sqrt{\gamma^+ \cdot \gamma^-} \quad (2.7)$$

A equação global para a determinação das três componentes ( $\gamma^{LW}$ ,  $\gamma^+$  e  $\gamma^-$ ) é a seguinte (Adão *et al.*, 1999):

$$\gamma_{LV} (1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_{SV}^{LW} \cdot \gamma_{LV}^{LW}} + 2\sqrt{\gamma_{SV}^+ \cdot \gamma_{LV}^-} + 2\sqrt{\gamma_{SV}^- \cdot \gamma_{LV}^+} \quad (2.8)$$

A validade do modelo Lifshitz-van der Waals/ácido-base, tem sido colocada em causa, principalmente devido à sobrestimação da componente  $\gamma^+$  na maior parte dos materiais, e à grande disparidade nos valores obtidos para as várias componentes mediante o conjunto de líquidos usado nas medições de ângulo de contacto (Kwok, 1998; Shen *et al.*, 1999; Clint, 2001; Grundke, 2001). Para aplicar este modelo, o ângulo de contacto deve ser medido no mínimo com três líquidos. Segundo Volpe *et al.*, a escolha correta desses três líquidos dá origem a resultados consistentes, defendendo assim a validade do modelo (Volpe *et al.*, 2004).

Para a determinação da energia de superfície com base nos modelos anteriormente referidos, a medição exata do ângulo de contacto assume particular importância. No papel, esta avaliação é uma questão controversa no que concerne à sua fiabilidade, pois este material é rugoso, poroso e quimicamente heterogéneo, características que afetam o verdadeiro valor do ângulo de contacto (Wågberg e Westerlind, 2000; Grundke, 2001; Tiberg *et al.*, 2001). No entanto, as medições de ângulo de contacto são frequentemente utilizadas, principalmente devido à disponibilidade de equipamentos precisos de medição e à boa correlação entre os valores de energia de superfície calculados e as propriedades do papel (Wågberg e Westerlind, 2000).

Um outro método, frequentemente utilizado na caracterização da energia de superfície de sólidos como fibras e papel, é a cromatografia de gás inversa (IGC). No método IGC, o material a analisar constitui a fase estacionária da coluna cromatográfica e o vapor (molécula teste), cujas propriedades são conhecidas, é injetado. Um gás de arraste inerte elui uma quantidade diminuta de vapor através da coluna empacotada com o material a analisar. O tempo de retenção das moléculas teste é utilizado para calcular a componente dispersiva da energia de superfície e as propriedades ácido-base (Shen *et al.*, 1999; Carvalho *et al.*, 2005; Moutinho *et al.*, 2010).

## Absorção de líquidos

A absorção de líquidos é uma propriedade importante nos papéis de impressão, principalmente no caso da impressão *inkjet*, onde a absorção da tinta na estrutura do papel afeta a qualidade de impressão. Esta propriedade é determinada pela tensão superficial do líquido, pela energia de superfície e pela porosidade do papel.

Foram desenvolvidos vários métodos para medir a absorção de líquidos, cada um deles originando diferentes resultados.

O ensaio de Cobb é um dos métodos mais utilizados para determinar a absorção de água no papel. Este ensaio refere-se à quantidade de água absorvida por uma determinada área de uma das faces do papel, durante um período específico de tempo de exposição (Thompson, 1998; Tillmann, 2006). Contudo, este método não reflete a dinâmica de interação entre a água e o papel, a qual assume particular importância no processo de impressão.

Testes como o K&N e o IGT são normalmente utilizados para determinar a absorção da tinta pelo papel (Thompson, 1998).

A utilização de instrumentos baseados em ultrassons para medir a penetração dinâmica de líquidos no papel permite, a partir da curva de molhagem dinâmica da amostra, obter informação acerca das características da superfície, molhabilidade e absorção (Hickey *et al.*, 2004). Esta técnica é designada por análise de penetração dinâmica (PDA). A figura 2.9 documenta o princípio de funcionamento de um sistema de ultrassons para análise da penetração dinâmica de líquidos.

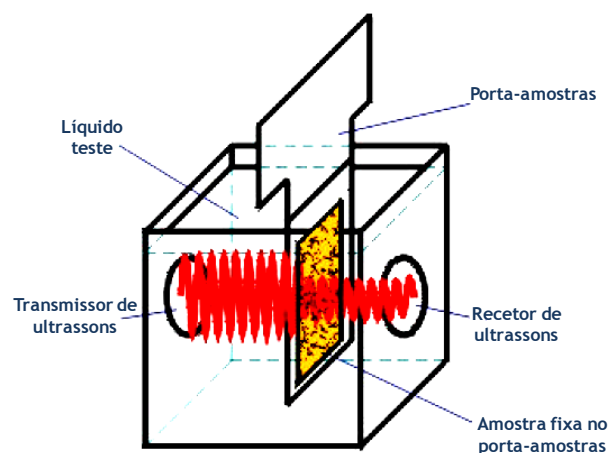


Figura 2.9 - Esquema da célula de medida com sensores de ultrassons de um instrumento utilizado na análise de penetração dinâmica (adaptado de Hickey *et al.*, 2004).

Um instrumento para análise da penetração dinâmica tem o seguinte princípio de funcionamento: a amostra de papel é imersa no líquido teste contido na célula de medida. A partir do momento em que o papel contacta com o líquido, uma fonte de ultrassons transmite sinais de alta frequência através da espessura da amostra de papel. Estes sinais são recebidos

por um recetor colocado no lado oposto do transmissor, são processados e transmitidos para um computador (Hickey *et al.*, 2004).

À medida que o líquido penetra na estrutura do papel, a intensidade dos sinais varia por influência de diferentes mecanismos: reflexão, absorção e dispersão dos ultrassons, resultantes dos diferentes materiais presentes na espessura do papel. O esquema da figura 2.10 representa o efeito de enfraquecimento dos ultrassons ao longo da espessura da amostra, enquanto que a figura 2.11 mostra um gráfico típico da análise de penetração dinâmica da água para um papel colado.

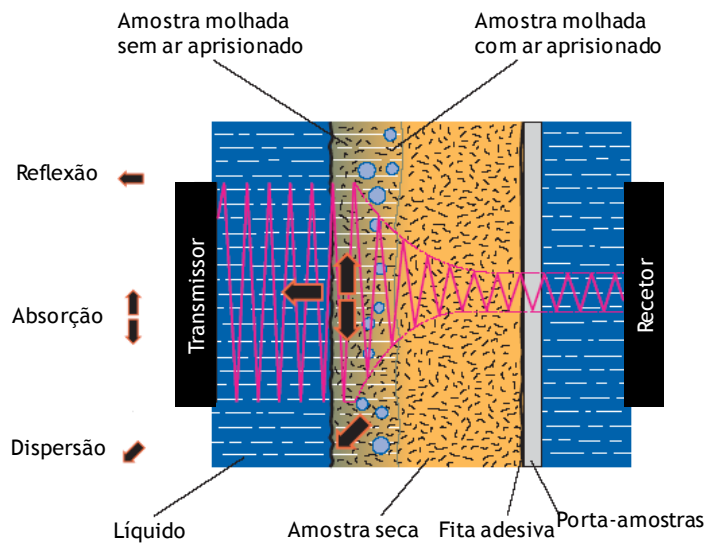


Figura 2.10 - Representação esquemática da atenuação dos ultrassons (vista de corte da amostra) (adaptada de Hickey *et al.*, 2004).

No momento em que a água entra em contacto com o papel, forma-se um filme fino de ar na superfície do papel, o qual reflete uma pequena parte do sinal, correspondendo ao valor inicial de transmissão (ponto inicial da curva na figura 2.11). À medida que o filme de ar desaparece durante a molhagem, o sinal recebido pelo recetor aumenta devido à diminuição da reflexão na interface líquido-papel. Após um determinado tempo, dependente do grau de colagem, a água começa a ser absorvida pelas fibras e a estrutura fibrosa começa a intumescer (tempo designado por Max na figura 2.11). Nesta fase, à medida que a penetração prossegue, o ar contido nos poros é substituído pela água, as ligações entre as fibras quebram-se e a espessura do papel expande-se. Este fenómeno abre uma área interna adicional criando bolhas de ar, o que provoca um aumento da dispersão dos ultrassons e consequente diminuição do sinal recebido (Hickey *et al.*, 2004; Skowronski *et al.*, 2005). Um papel não colado apresenta apenas a curva de penetração, pois molha instantaneamente e a água penetra rapidamente (Skowronski *et al.*, 2005).

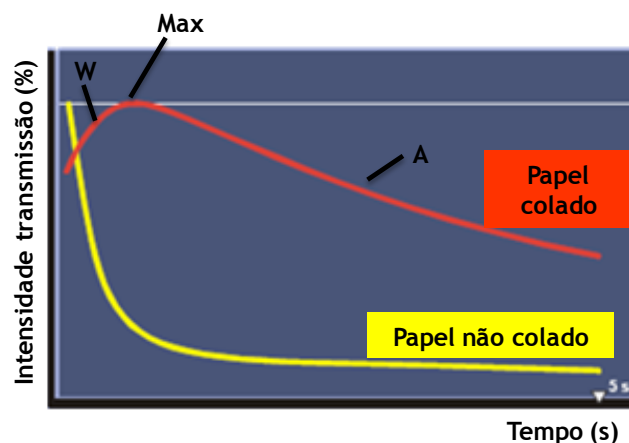


Figura 2.11 - Curva típica da análise de penetração dinâmica da água em papel colado e não colado (adaptado de Emtec, 2011).

A partir do gráfico representado na figura 2.11, é possível calcular vários parâmetros. As características da superfície são avaliadas pelo parâmetro  $W$ , o qual está relacionado com a rugosidade e porosidade de superfície, mas também é influenciado pelo grau de colagem superficial. O parâmetro  $Max$  é definido como o tempo (em ms) necessário para a molhagem completa do papel, a qual corresponde ao valor máximo de transmissão (Hickey *et al.*, 2004). É designado por *wetting delay* (tempo de molhagem) e relaciona-se com a hidrofobicidade do papel, dando indicação do grau de colagem (Skowronski *et al.*, 2005). O parâmetro  $A$  descreve a velocidade de absorção do líquido e correlaciona-se com os valores de Cobb para tempos comparáveis (por exemplo, 60 s e 120 s) (Hickey *et al.*, 2004; Skowronski *et al.*, 2005).

Esta técnica de análise tem sido aplicada ao papel para avaliação da dinâmica de penetração de água, tintas e óleos (Stor-Pellinen *et al.*, 2000; Oliver *et al.*, 2002; Hickey *et al.*, 2004; Bordenave *et al.*, 2010). No entanto, os resultados obtidos provêm da absorção média em áreas relativamente grandes (10 mm a 35 mm de diâmetro), não dando informação acerca da absorção à pequena escala (Skowronski *et al.*, 2005).

Ensaio de absorção de gotas podem ser realizados utilizando o sistema de medição de ângulo de contacto, o qual envolve a utilização de uma câmara de elevada velocidade para aquisição da sequência de imagens relativas ao comportamento da gota sobre o papel (Moutinho *et al.*, 2007; Sousa *et al.*, 2010b; Lundberg *et al.*, 2011).

A tomografia de coerência ótica (OCT) é um método aplicado no estudo da absorção de líquidos no papel. É uma técnica não destrutiva, no entanto tem como desvantagem o facto de ser bastante demorada (Fabritius e Myllylä, 2006; Fabritius, 2007).

## **Análise da composição química da superfície**

A análise da composição química da superfície do papel é de extrema importância na avaliação do efeito da colagem superficial ou do revestimento. O desempenho do papel na impressão está fortemente relacionado com a estrutura química presente à superfície (Koskela e Hormi, 2003; Moutinho *et al.*, 2007; Sreekumar *et al.*, 2007; Sousa, 2008; Lamminmäki *et al.*, 2010; Moutinho *et al.*, 2010; Saraiva *et al.*, 2010; Sousa *et al.*, 2010b).

Existem várias técnicas para a determinação da composição química da superfície do papel e da camada de revestimento, entre as quais a Espectroscopia de infravermelho (IR), espectroscopia Raman, espectroscopia de fotoeletrões de raios-x (XPS), espectrometria de massa de íons secundários por tempo-de-voo (ToF-SIMS), microscopia de força atômica, e espectrometria de raio-x de dispersão de energias (EDS) (Chen e Tanaka, 1998; Tiberg *et al.*, 2001; Fardim e Holmbom, 2005; Moutinho *et al.*, 2009).

A técnica XPS (ou ESCA) é amplamente usada, atingindo uma profundidade máxima de análise de cerca de 10 nm, o que a torna uma verdadeira técnica de análise de superfície (Istone, 1995; Tiberg *et al.*, 2001). Consiste em medir a energia cinética ( $E_c$ ) dos fotoeletrões emitidos pela superfície da amostra, quando esta é atingida por raios-x de energia conhecida ( $h\nu$ ). A diferença entre  $h\nu$  e  $E_c$  permite obter a energia de ligação do elétron ejetado ao átomo, a qual tem um valor que depende essencialmente do tipo de elemento da tabela periódica (é assim possível identificar o elemento presente na superfície da amostra, exceto o hidrogênio e o hélio), mas também do seu estado de oxidação e do seu ambiente químico (estrutura de ligação). A medida da quantidade relativa de cada elemento na superfície da amostra é obtida com base na área dos picos XPS correspondentes (Istone, 1995; Tiberg *et al.*, 2001; Moutinho *et al.*, 2009).

## **Propriedades óticas**

As propriedades óticas do papel influenciam a qualidade visual do produto e contribuem mais do que qualquer outra propriedade para a sua aparência (Thompson, 1998). As propriedades óticas incluem a cor, opacidade, brancura, brilho e fluorescência (Leskelä, 1998; Thompson, 1998).

Quando a luz incide sobre a superfície do papel, uma fração é refletida e a restante penetra no interior da folha. Dentro da folha, a luz dispersa-se em todas as direções. Alguma dessa luz, eventualmente, reflete-se de volta a partir da superfície da folha, outra parte é transmitida através da folha, e a restante é absorvida e libertada sob a forma de calor (Leskelä, 1998; Vaarasalo, 1999). A figura 2.12 mostra o comportamento de um feixe de luz quando incide sobre a superfície do papel.

As medições de refletância permitem determinar a quantidade de luz refletida, transmitida e absorvida (Leskelä, 1998).

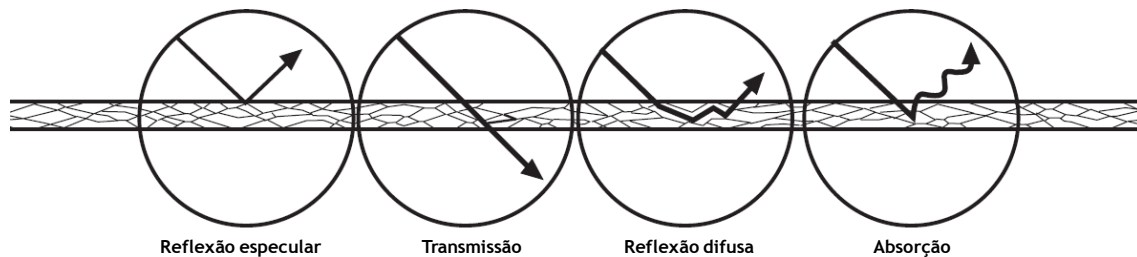


Figura 2.12 - Interações da luz com o papel (adaptado de Vaarasalo, 1999).

As normas internacionais especificam o procedimento para as medições de refletância, incluindo as características espectrais da luz incidente, os padrões para a calibração dos instrumentos, e a geometria de medição (ângulo de iluminação e detecção) (Leskelä, 1998).

A brancura e a opacidade são as propriedades óticas mais importantes para os papéis não revestidos.

A brancura do papel corresponde à medida da refletância da luz azul, a um comprimento de onda de 457 nm (Leskelä, 1998; Thompson, 1998). Esta propriedade ótica é determinada pela quantidade da luz refletida difusamente, sendo eliminada a quantidade de luz refletida de forma especular, a qual está relacionada com o brilho (Thompson, 1998; Vaarasalo, 1999).

A brancura é influenciada pelo branqueamento das pastas, pela adição de cargas e pela adição de agentes branqueadores óticos, os quais convertem a luz UV invisível em luz azul, percebida pelo olho humano como brancura (Leskelä, 1998; Thompson, 1998).

A opacidade do papel corresponde à quantidade de luz transmitida, sendo influenciada pela luz absorvida, mas principalmente pela luz dispersa. Quanto maior for a quantidade de luz transmitida menor será a opacidade e vice-versa. Dado que, a dispersão de luz é causada por múltiplas reflexões e refrações, um maior número de interfaces ar-sólido (fibras e cargas) implica uma maior dispersão de luz, logo uma maior opacidade. Por outro lado, a absorção de luz pelo material com cor existente no papel, influencia a opacidade originando valores mais elevados. Deste modo, o branqueamento da pasta cujo objetivo é aumentar a brancura pela remoção de impurezas com cor, tem como consequência a redução da opacidade (Thompson, 1998).

A opacidade caracteriza a capacidade de uma única folha ocultar texto ou imagens colocadas na parte posterior desta. Esta propriedade assume especial importância quando os papéis são impressos em ambas as faces, ou quando uma folha é colocada sobre outra impressa, como acontece nos livros e revistas (Leskelä, 1998; Thompson, 1998). Um papel com boa opacidade impede que a imagem seja visível no verso da folha ou através de uma folha sobreposta.

A brancura do papel, também designada por fator de refletância  $R_{\infty}$ , corresponde à refletância de uma folha sobre um suporte constituído por múltiplas folhas similares, a um comprimento de onda de 457 nm. A opacidade é expressa pela percentagem da razão entre os valores de  $R_0$  e  $R_{\infty}$ , em que  $R_0$  é a refletância de uma única folha sobre um suporte preto que absorve toda a luz transmitida através da folha. Ambas as refletâncias são medidas a um comprimento de onda de 557 nm (Leskelä, 1998; Thompson, 1998).

Os papéis para impressão apresentam valores típicos de brancura compreendidos entre 70% e 95%, e opacidade superior a 90% (Leskelä, 1998).

### 2.3.2 - Qualidade de impressão

Apesar da sua importância, o conceito de qualidade de impressão permanece um pouco ambíguo, pois a sua avaliação é subjetiva, dependendo da percepção do consumidor final. A necessidade de quantificar com precisão a qualidade de impressão levou à definição de vários parâmetros, ao desenvolvimento de técnicas de medida e ao estabelecimento de relações entre os parâmetros medidos (avaliação objetiva) e a qualidade percebida (avaliação subjetiva).

Atributos importantes na avaliação da qualidade de impressão englobam a cor, resolução e uniformidade da imagem (Suontausta, 1999). A avaliação objetiva da qualidade de impressão baseia-se na medição de vários parâmetros de uma imagem composta por diversos elementos impressos. Estes incluem pontos, linhas e áreas sólidas. A partir de cada um dos elementos, podem calcular-se, por exemplo, os seguintes parâmetros: ganho e circularidade (pontos); largura, *raggedness*, *blur* e *inter color bleed* (linhas); cor, densidade ótica de impressão, *mottling* e *print-through* (áreas sólidas). A figura 2.13 mostra um padrão de impressão, o qual combina os vários elementos que possibilitam a determinação dos parâmetros técnicos de qualidade de impressão.

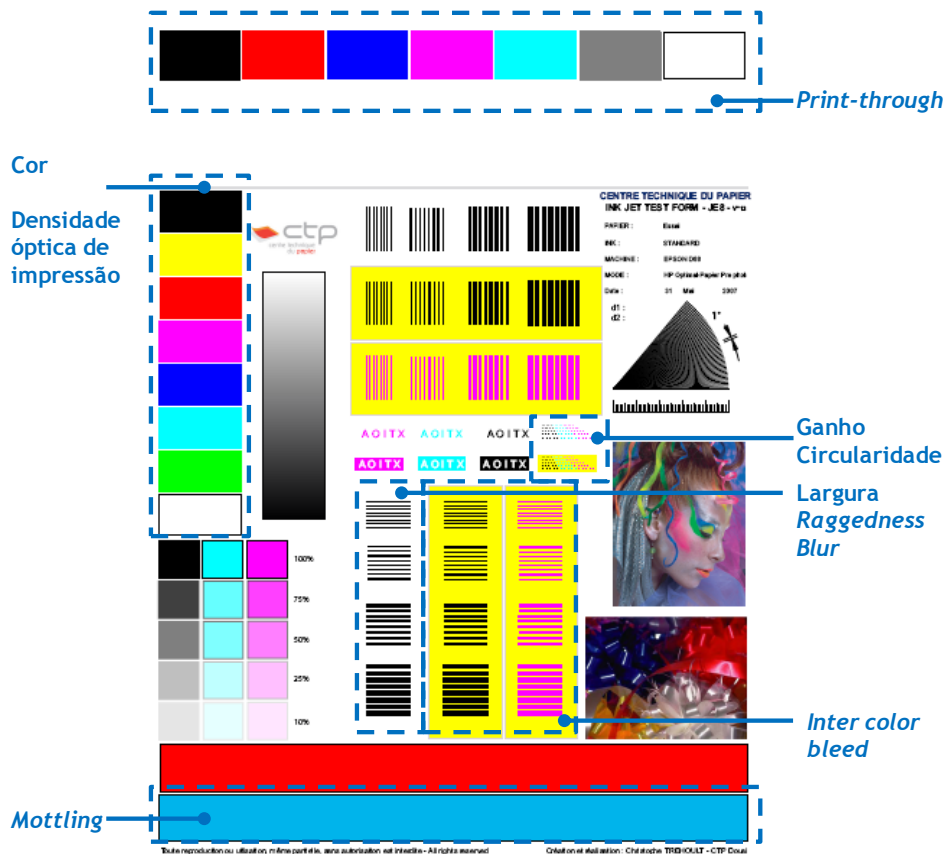


Figura 2.13 - Padrão de impressão para avaliação dos parâmetros técnicos de qualidade de impressão *inkjet* (adaptado de Trehoult, 2007).

A densidade ótica de impressão é definida como o logaritmo da razão entre as refletâncias da área não impressa e da área impressa. Valores elevados de densidade de impressão são desejáveis, sendo que esta propriedade depende simultaneamente das características da tinta e do papel. Para uma determinada tinta, a densidade de impressão depende da lisura, absorção e brancura do papel (Singh, 2008).

O *print-through* refere-se à visibilidade da impressão no verso do papel. Pode ser determinado quantitativamente de forma idêntica à densidade de impressão, como o logaritmo da razão das refletâncias da área não impressa e da área impressa, quando medidas no verso do papel. O *print-through* é um fenómeno indesejável, principalmente quando o papel é impresso em ambas as faces. A opacidade do papel e a absorção da tinta, nomeadamente a profundidade de penetração, são características determinantes no *print-through* (Singh, 2008).

O *mottling* define-se como a não uniformidade da densidade ótica que ocorre a baixa frequência espacial, isto é, corresponde ao ruído numa escala larga ( $> 1270 \mu\text{m}$ ) (QEA, 2003; Singh, 2008).

Relativamente à cor, geralmente a capacidade de reprodução de cor de um papel é avaliada pelo *color gamut*, isto é, a gama de cores que um papel é capaz de reproduzir (Chovancova-Lovell e Fleming, 2009; Perales *et al.*, 2009). O modelo de cor CIELAB é o modelo usualmente utilizado para representar numericamente as cores percebidas. Neste modelo,  $L^*$  representa o valor de luminosidade, variando entre 0 (preto) e 100 (branco). As coordenadas cromáticas são representadas por  $a^*$  e  $b^*$ . As tonalidades verde e vermelho correspondem a valores negativos e positivos da coordenada  $a^*$ , respetivamente, enquanto as tonalidades azul e amarelo correspondem a valores negativos e positivos da coordenada  $b^*$ , respetivamente (figura 2.14).

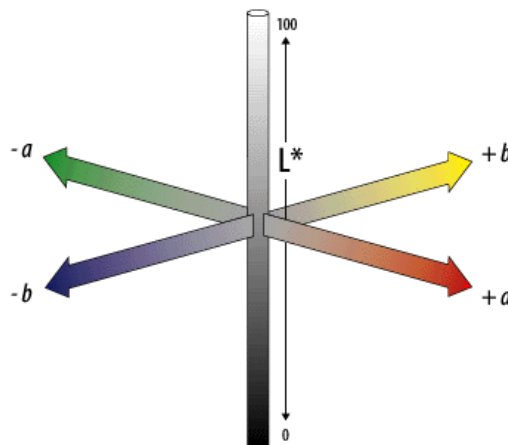


Figura 2.14 - Modelo de cor CIELAB (Adobe, 2012).

Os valores absolutos de  $a^*$  e  $b^*$  referem-se à saturação (intensidade) da cor, considerando-se que uma cor saturada apresenta valores entre 80 e 90 (Vaarasalo, 1999). A representação gráfica tridimensional dos valores das coordenadas  $L^*a^*b^*$ , para cada uma das cores do padrão de impressão, permite calcular o volume *gamut*. A área *gamut* corresponde a uma representação simplificada do espaço tridimensional do volume *gamut*, na qual não se considera a componente  $L^*$ . Relativamente às propriedades que influenciam este parâmetro, estudos recentes não encontraram correlação entre as propriedades óticas do papel (brancura e opacidade) e a capacidade de reprodução de cor (Chovancova-Lovell e Fleming, 2009; Perales *et al.*, 2009). Chovancova-Lovell e Fleming (2009) concluíram que papéis com maior lisura e menor permeabilidade apresentam volume *gamut* superior.

No que concerne aos parâmetros de qualidade da linha e dos pontos, estes são calculados com base nos valores de refletância da linha ou pontos impressos e do fundo (Briggs *et al.*, 1999; QEA, 2003).

A avaliação da qualidade das linhas é importante, pois são extensivamente usadas em gráficos, tabelas e figuras, e correlacionam-se fortemente com a qualidade do texto, dado que as características desejáveis, quer nas linhas quer no texto, são as mesmas, designadamente definição, largura precisa do traço e contornos regulares (QEA, 2003). As linhas são impressas com um valor de largura nominal indicado no padrão de impressão. A

largura da linha após a impressão afasta-se tanto mais do valor pretendido (valor teórico), quanto maior for o espalhamento da tinta. O *raggedness* é o parâmetro indicativo da irregularidade do contorno da linha. A medida do *blur* corresponde à largura da zona de transição entre o fundo e a linha e dá indicação quanto à definição ou contraste. A largura da linha, o *raggedness* e o *blur* são avaliados sobre o papel não impresso e, quanto maiores forem os valores destes parâmetros, pior será a qualidade de impressão (QEA, 2003; Moutinho *et al.*, 2007; Sousa *et al.*, 2007). A largura da linha e o *raggedness* são influenciados pela energia de superfície e pela lisura, obtendo-se piores resultados em papéis mais lisos e com elevada energia de superfície (Sousa, 2008).

O *inter color bleed* é uma medida da mistura entre duas cores adjacentes, sendo quantificado a partir da largura da linha preta em fundo amarelo e da linha amarela em fundo preto (Moutinho *et al.*, 2007; Sousa *et al.*, 2007). Tipicamente, a linha preta escorre para o campo amarelo originando um linha bastante mais larga que o pretendido. Pelo mesmo mecanismo, o campo preto escorre para a linha amarela. Idealmente, se não ocorresse *inter color bleed*, a largura da linha preta e da linha amarela seriam iguais (QEA, 2003).

É de salientar que, a avaliação dos parâmetros de qualidade da linha pode ser realizada em linhas verticais ou horizontais. Contudo, as linhas verticais são impressas perpendicularmente ao movimento da cabeça da impressora, logo, o valor dos parâmetros calculados, é influenciado diretamente pela impressora. Por exemplo, o valor do *raggedness* é geralmente maior para uma linha vertical, pois este poderá dever-se ao desalinhamento dos jatos na cabeça de impressão, à histerese no movimento da cabeça de impressão e ao movimento não linear do papel na impressora (QEA, 2003).

Para avaliar a qualidade de impressão dos pontos, são medidos parâmetros como o ganho e a circularidade. O ganho do ponto é equivalente à diferença percentual entre o diâmetro medido e o diâmetro nominal indicado no padrão de impressão. A circularidade corresponde à medida do afastamento relativamente a um círculo perfeito, assumindo o valor unitário para um ponto perfeitamente circular (QEA, 2003; Moutinho *et al.*, 2007). A qualidade do ponto é influenciada pela rugosidade do papel; papéis mais lisos tendem a limitar o ganho do ponto e produzem pontos bem formados (Tse e Klein, 1998).

Algumas comparações efetuadas entre os parâmetros de qualidade de impressão medidos e a qualidade de impressão percebida por um grupo de observadores, permitiram estabelecer relações entre a análise da qualidade de impressão subjetiva e a análise objetiva (Wågberg e Wågberg, 1996; Sousa *et al.*, 2007; Tse, 2007b). Segundo Wågberg e Wågberg (1996), a avaliação da qualidade de impressão realizada por um conjunto de avaliadores correlaciona-se bastante bem com o *mottling* e o *inter color bleed*. Neste estudo, foi utilizado o mesmo padrão de impressão para efetuar as avaliações objectiva e subjetiva. Sousa *et al.* (2007) verificaram que, os parâmetros técnicos de impressão que mais contribuem para a qualidade

de impressão percebida são os associados à cor - densidades óticas de impressão e área *gamut*, e também o *inter color bleed*. Neste estudo, para a avaliação subjetiva da qualidade de impressão foram utilizadas duas imagens fotográficas, enquanto as medições dos parâmetros técnicos foram realizadas sobre um padrão de impressão composto por diferentes elementos. Num outro estudo, Tse (2007b) obteve uma forte correlação entre os valores de *blur* e a análise subjetiva da qualidade de impressão de texto.

## 2.4 - Interação tinta/papel

No processo de fixação da tinta no papel existem diferentes interações tinta/substrato, como molhagem, fluxo capilar, separação corante ou pigmento/solvente, adsorção, difusão, fixação do corante ou pigmento da tinta e, em alguns casos, polimerização (Kettle *et al.*, 2010).

As interações entre a tinta e o papel dependem, quer das propriedades do papel, tais como, topografia de superfície, porosidade, energia de superfície e composição química, quer das características da tinta, como a tensão superficial, viscosidade e natureza da substância que confere cor. A qualidade de impressão é determinada por estas interações, sendo por isso fundamental compreender como as diferentes variáveis afetam a distribuição da tinta no papel e, por sua vez, como se relacionam com os parâmetros que permitem avaliar a qualidade de impressão. Com vista à concretização desta tarefa, é necessário, para além da avaliação das propriedades do papel, das tintas e dos parâmetros técnicos de qualidade de impressão, dispor de metodologias que permitam estudar fenómenos como o espalhamento e a penetração de líquidos no papel, principalmente tintas de impressão.

### 2.4.1 - Interações químicas

O corante da tinta fixa-se aos constituintes do tratamento de superfície do papel, pelo estabelecimento de ligações químicas de vários tipos. Interações iónicas (interações eletrostáticas e atração Coulômbica) desenvolvem-se quando as tintas aniónicas contendo grupos solubilizantes em água como  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{COO}^-$  e  $\text{PO}_3^{3-}$ , reagem com grupos catiónicos na superfície do papel como por exemplo  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{NR}_4^+$ . Estas interações são fortes e de longo alcance, imobilizando efetivamente as moléculas de corante e originando boa qualidade de impressão. Para esta interação ocorrer em iões distantes, é necessária a presença de água/humidade ou um solvente polar. A adsorção na superfície devido à formação de ligações eletrovalentes proporciona a fixação permanente da tinta (Provost e Lavery, 2009; Kettle *et al.*, 2010).

As ligações covalentes  $\pi$  são importantes na interação corante-corante e podem conduzir à sua agregação. São relativamente fortes e podem ocorrer em substratos que contêm grupos

aromáticos capazes de interagir com o corante. Grupos cromóforos como as ftalocianinas agregam-se por meio destas interações (Provost e Lavery, 2009).

Em tintas base solvente podem ocorrer interações hidrofóbicas, por exemplo, através de cadeias alquílicas, as quais estabelecem interações com grupos hidrofóbicos similares existentes no papel. As interações hidrofóbicas consistem na combinação de ligações de hidrogénio e interações de van der Waals (Provost e Lavery, 2009; Kettle *et al.*, 2010).

As ligações de hidrogénio são bastante fracas, contudo, em substratos como a celulose, são muitas vezes o tipo de ligação mais importante entre a substância que confere cor na tinta e o substrato. Para uma molécula de corante grande, existe um elevado número de sítios para estas interações ocorrerem, aumentando assim a força da ligação (Provost e Lavery, 2009).

Como foi referido anteriormente, os pigmentos não têm afinidade para o papel e, neste caso, os dispersantes utilizados na tinta funcionam como ligante, fixando o pigmento à superfície. Nesta situação, uma parte do ligante une-se à superfície do pigmento e outra parte consiste numa cadeia hidrofílica que está livre e permite estabelecer ligação com o papel, fixando deste modo o pigmento da tinta. Estas cadeias hidrofílicas podem ser, por exemplo, óxido de polietileno, PVA e PVP (Provost e Lavery, 2009; Kettle *et al.*, 2010). Por outro lado, as tintas pigmentadas contêm frequentemente dispersantes aniónicos para estabilizar a tinta. A utilização de cloreto de cálcio ou outros sais metálicos, na superfície do papel, atuam como agentes floculantes, fazendo precipitar os componentes da tinta (Kettle *et al.*, 2010; Lundberg, 2011).

#### **2.4.2 - Espalhamento e absorção**

Na impressão *inkjet*, as gotas são lançadas dos injetores diretamente para a superfície do substrato. As gotas instalam-se na superfície, penetram parcialmente na estrutura e finalmente secam. No processo de impressão *inkjet*, verifica-se uma competição entre dois mecanismos: o espalhamento e a absorção capilar.

O estudo do espalhamento e penetração de uma gota na superfície de um material poroso como o papel, é realizado recorrendo a uma ou várias câmaras de vídeo de elevada velocidade, permitindo a aquisição de imagens de perfil e/ou de topo da gota ao longo do tempo (Wågberg e Wågberg, 1996; Wågberg e Westerlind, 2000; Clarke *et al.*, 2002; Modaressi e Garnier, 2002; Starov *et al.*, 2003; Bouchon, 2004; Daniel e Berg, 2006; Girard *et al.*, 2006; Kannangara *et al.*, 2006; Kannangara e Shen, 2008; Lundberg *et al.*, 2011; Amaral *et al.*, 2011). A partir do tratamento destas imagens, é possível analisar a dinâmica de interação entre a gota e o papel, através da monitorização de parâmetros como o ângulo de contacto, o volume, o diâmetro da gota, entre outros.

O comportamento de uma gota de líquido durante o impacto sobre a superfície de um sólido pode ser conduzido por forças de inércia, capilares e gravitacionais. Deste modo, a dinâmica de espalhamento inicial após o impacto, é caracterizada principalmente por três grupos de constantes físicas adimensionais: números de Reynolds ( $Re$ ), de Weber ( $We$ ) e de Ohnesorge ( $Oh$ ) (Derby, 2010). Para além destes números, é necessário considerar ainda o número de Bond ( $Bo$ ) que relaciona a aceleração gravitacional com a tensão superficial. Os fluidos usados na impressão *inkjet* possuem densidade próxima de  $1000 \text{ kg/m}^3$  e tensão superficial abaixo de  $0,1 \text{ J/m}^2$ . No caso da impressão *inkjet* DOD, as gotas têm diâmetros inferiores a  $100 \text{ }\mu\text{m}$ ; assim, o valor de  $Bo$  é muito inferior a 1, o que significa que quando a gota atinge a superfície, as forças gravitacionais podem ser desprezadas, sendo a inércia e a capilaridade as forças dominantes (Derby, 2010).

O espalhamento de uma gota num substrato consiste numa fase inicial de espalhamento espontâneo dominado pela inércia, seguido de um regime de espalhamento controlado pela capilaridade (Clarke *et al.*, 2002; Toivakka, 2003; von Bahr *et al.*, 2003; Ikegawa e Azuma, 2004; Derby, 2010). A fase inicial ocorre num curto período de tempo após o impacto da gota, enquanto o subsequente espalhamento controlado pelas forças capilares pode demorar dezenas de segundos (Toivakka, 2003; Ikegawa e Azuma, 2004). O segundo regime é influenciado pela tensão superficial, e pela molhabilidade e rugosidade do substrato (Toivakka, 2003; von Bahr *et al.*, 2003; Ikegawa e Azuma, 2004). A figura 2.15 mostra a sequência de eventos que ocorrem após o impacto da gota sobre o substrato.

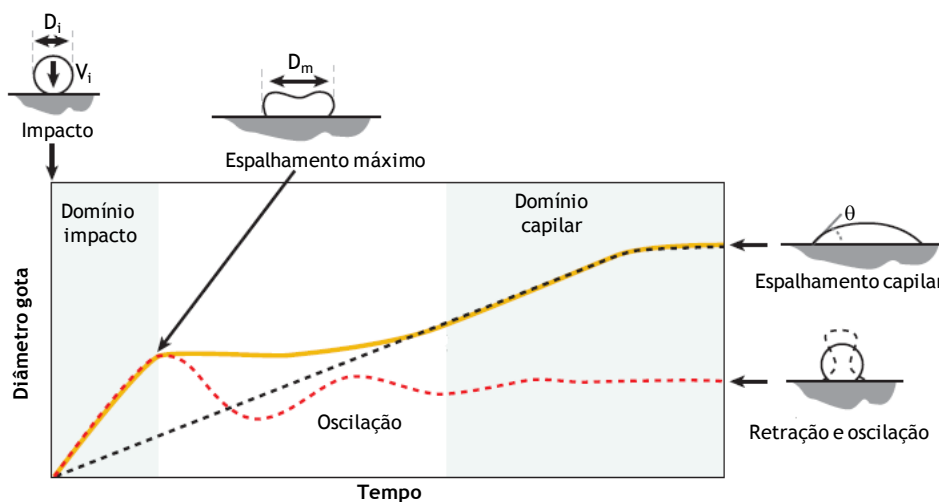


Figura 2.15 - Ilustração da sequência de eventos que ocorrem após o impacto da gota no substrato (adaptado de Derby, 2010).

No impacto inicial, a gota expande-se na direção radial, alcançando o seu diâmetro máximo ( $D_m$ ) e, em seguida, retrai-se até um diâmetro mínimo (Ikegawa e Azuma, 2004; Kannangara *et al.*, 2006). Segue-se depois uma série de oscilações amortecidas antes das forças capilares se tornarem dominantes (Derby, 2010). O espalhamento continua lentamente, aproximando-

se do equilíbrio onde se obtém um diâmetro final determinado pelo volume e pelo ângulo de contacto (Ikegawa e Azuma, 2004; Derby, 2010). De referir que, no caso do impacto de uma gota de água sobre uma superfície hidrofóbica, as retrações são bastante intensas, enquanto numa superfície hidrofílica, as retrações são mais fracas (Kannangara *et al.*, 2006).

Os vários fenómenos dinâmicos que surgem após o impacto da gota dependem de fatores como viscosidade, tensão superficial e densidade do líquido que forma a gota, do tamanho e velocidade da gota, e finalmente, da molhabilidade (hidrofilicidade/hidrofobicidade) e rugosidade do substrato (Rioboo *et al.*, 2002; Park *et al.*, 2003; Toivakka, 2003; von Bahr *et al.*, 2003; Ikegawa e Azuma, 2004; Kannangara *et al.*, 2006; Kannangara e Shen, 2008; Lim *et al.*, 2009; Son e Kim, 2009).

Diferentes estudos têm sido realizados sobre a dinâmica de espalhamento de uma gota, tendo em conta parâmetros como número de Reynolds, de Weber, e de Ohnesorge, diâmetros máximo e mínimo de espalhamento, fator de espalhamento ( $\beta$ )<sup>12</sup> e ângulo de contacto (Park *et al.*, 2003; Toivakka, 2003; von Bahr *et al.*, 2003; Ikegawa e Azuma, 2004; Kannangara *et al.*, 2006; Kannangara e Shen, 2008; Lim *et al.*, 2009; Son e Kim, 2009). Estes estudos permitiram desenvolver modelos teóricos que descrevem o comportamento de espalhamento da gota, permitindo prever parâmetros como o fator e o tempo de espalhamento máximo, o período de oscilação e o tempo de amortecimento (Park *et al.*, 2003; Toivakka, 2003; von Bahr *et al.*, 2003; Ikegawa e Azuma, 2004; Girard *et al.*, 2006; Attané *et al.*, 2007). No entanto, a aplicação dos diferentes modelos ao caso particular do papel apresenta alguns problemas. Um deles reside na determinação do ângulo de contacto de equilíbrio, o qual é uma matéria controversa, como já foi referido anteriormente aquando da abordagem da energia de superfície do papel. Um outro problema poderá surgir na difusão do líquido na estrutura do papel, a qual se torna significativa para tempos superiores a 10 ms (Girard *et al.*, 2006).

Contudo, apesar das limitações destes modelos, o estudo do processo de espalhamento com impacto é de elevada relevância para a compreensão do espalhamento das gotas de tinta na superfície do papel, na impressão *inkjet*. O processo de espalhamento com impacto configura as condições iniciais para o subsequente *wicking* e penetração da tinta no papel, os quais, por sua vez, determinam a qualidade final da impressão *inkjet* (Kannangara e Shen, 2008).

Tradicionalmente, os modelos teóricos e experimentais do espalhamento de líquidos em superfícies envolvem a deposição de gotas (Apel-Paz e Marmur, 1999; Modaresi e Garnier, 2001; Starov *et al.*, 2003). Apel-Paz e Marmur (1999) verificaram que a cinética de espalhamento de líquidos em superfícies rugosas não porosas pode ser convenientemente

---

<sup>12</sup> Fator de espalhamento  $\beta = 2R/D_0$ , em que R é a área molhada e  $D_0$  corresponde ao diâmetro da gota antes do impacto (Attané *et al.*, 2007).

descrita por uma simples lei de potência, em que as constantes empíricas dependem da rugosidade e da viscosidade do líquido. Contudo, em materiais porosos, o espalhamento e a absorção coexistem. A dinâmica de molhagem do papel hidrofóbico por gotas de água mostra claramente a existência de dois regimes: o regime de molhagem inicial, no qual o ângulo de contacto diminui com o aumento do diâmetro da gota e o volume permanece constante; e um segundo regime correspondente à absorção, no qual o ângulo de contacto e o volume diminuem linearmente mas o diâmetro da gota permanece constante (Modaressi e Garnier, 2002). No caso de molhagem parcial de um substrato poroso, Starov *et al.* (2003) verificou a existência de três fases, sendo as duas primeiras coincidentes com o observado por Modaressi e Garnier (2002). Na terceira fase, o raio de base da gota diminui e o ângulo de contacto permanece constante. No caso em que ocorre molhagem completa, a evolução do raio de base da gota e do ângulo de contacto, permite distinguir duas fases: a primeira, correspondente ao espalhamento da gota sobre a parte já saturada da camada porosa, o qual resulta num aumento da base da gota; e a segunda, que corresponde à embebição da gota no substrato poroso, o que resulta numa diminuição da base da gota e num crescimento da região molhada dentro da camada porosa. Como resultado destes dois processos competitivos entre si, o raio de base da gota passa por um máximo ao longo do tempo. Verificou-se também, que o ângulo de contacto dinâmico permanece constante durante a segunda fase do processo. Os valores adimensionais do raio de base da gota  $(L/L_m)^{13}$ , do raio da área molhada na superfície do substrato poroso  $(l/l^*)^{14}$  e do ângulo de contacto dinâmico  $(\theta/\theta_m)^{15}$  seguem uma curva universal, quando representados numa escala de tempo adimensional  $(t/t_p^*)^{16}$  (Starov *et al.*, 2003). Hilpert e Ben-David (2009) sugerem igualmente que o processo de infiltração de gotas num meio poroso é constituído por três fases, concordantes com as descritas por Starov *et al.* (2003). Para estes autores, o tempo total e a área de infiltração depende dos ângulos de contacto inicial, de avanço e de recuo, assim como da permeabilidade do meio (Hilpert e Ben-David, 2009).

O processo de espalhamento e absorção de gotas depositadas em substratos porosos foi modelado com base em diferentes aproximações (Clarke *et al.*, 2002; Alleborn e Raszillier, 2004; Daniel e Berg, 2006; Alleborn e Raszillier, 2007). Segundo Daniel e Berg (2006), o espalhamento e a penetração simultânea são definidos exclusivamente por cinco parâmetros: volume relativo da gota, tamanho de poro, espessura do papel, porosidade e coeficiente de espalhamento normalizado.

Para estudar matematicamente o fenómeno de absorção, a equação de Lucas-Washburn (equação 2.9) tem sido amplamente utilizada para descrever a profundidade de penetração

---

<sup>13</sup> L - raio de base da gota (mm);  $L_m$  - valor máximo do raio de base da gota (mm)

<sup>14</sup> l - raio da área molhada (mm);  $l^*$  - raio máximo da área molhada (mm)

<sup>15</sup>  $\theta$  - ângulo de contacto dinâmico ( $^\circ$ );  $\theta_m$  - ângulo de contacto obtido quando o raio de base da gota é máximo -  $L_m$  ( $^\circ$ )

<sup>16</sup> t - tempo (s);  $t_p^*$  - tempo de espalhamento total (s)

de um líquido num capilar cilíndrico (Wågberg e Wågberg, 1996; Tiberg, 2001; Lundberg *et al.*, 2011).

$$l(t) = \sqrt{\frac{r\gamma\cos\theta}{2\eta}}\sqrt{t} \quad (2.9)$$

Onde,  $\theta$  é o ângulo de contacto entre o capilar e o líquido,  $\gamma$  e  $\eta$  são a tensão superficial e a viscosidade do líquido, respetivamente, e  $l(t)$  é a distância de penetração do líquido no capilar de raio  $r$ , ao longo do tempo  $t$ .

No entanto, esta equação apresenta algumas limitações pelo facto de estabelecer pressupostos pouco coesos. Por exemplo, assume-se que o ângulo de contacto tem um valor único, o que não acontece na realidade, pois em materiais rugosos e porosos, este parâmetro varia com o tempo. Por outro lado, baseia-se num reservatório infinito de líquido, o que raramente acontece. Por último, o modelo não tem em conta geometrias de poros mais complexas e o facto de frequentemente existir intumescimento da estrutura fibrosa em consequência da absorção de líquidos polares, pelo que não pode ser atribuído um raio capilar equivalente ao meio poroso (Wågberg e Wågberg, 1996; Leskelä e Simula, 1998; Bouchon, 2004).

Com o objetivo de ultrapassar as limitações mencionadas anteriormente, a equação de Lucas-Washburn tem sofrido algumas modificações. Uma das alterações proposta por Martic *et al.* (2003; 2004) e Bouchon (2004) considera o efeito do ângulo de contacto dinâmico. Schuchardt e Berg (1990) e Masoodi e Pillai (2010), assumiram que o raio do poro, em meios porosos que intumescem, diminui linearmente com o tempo. A introdução de um termo relativo à inércia, a embebição competitiva em capilares com diferentes proporções comprimento/raio, a adição de um termo correspondente à tortuosidade do papel, e a aplicação a modelos de redes de poros tridimensionais, encontra-se também referenciada em diversos estudos (Schoelkopf, 2000; Ridgway *et al.*, 2002; Bouchon, 2004; Bodurtha *et al.*, 2005).

Outro modelo tradicionalmente utilizado no estudo de fenómenos de absorção em meios porosos é a lei de Darcy, a qual relaciona a velocidade de absorção de líquidos com o gradiente de pressão dentro de um meio poroso (Leskelä e Simula, 1998). Foram introduzidas modificações a esta lei, com vista à sua aplicação a materiais porosos onde ocorre intumescimento, podendo ser utilizada em situações de fluxo unidimensional, mas também ser alargada a sua utilização a situações de absorção bidimensional e tridimensional (Masoodi e Pillai, 2010; Masoodi *et al.*, 2011). Oliver *et al.* (1994) utilizam o modelo de difusão de Fickian para descrever a penetração da tinta no papel.

Ao nível das metodologias utilizadas para estudar o espalhamento e a penetração de líquidos, para além do já referido sistema de câmaras de vídeo de elevada velocidade que permitem visualizar o comportamento de uma gota, outros métodos têm sido aplicados. Encontra-se

publicado um estudo que utiliza a técnica de crio-microscopia eletrônica de varrimento (Cryo-SEM) para visualização do mecanismo de transporte de um fluido molhante em papéis não colados (Roberts *et al.*, 2003). Um outro sistema consiste na utilização da tomografia de coerência ótica para o estudo da absorção de líquidos no papel, referido anteriormente na secção 2.3.1 (Fabritius e Myllylä, 2006; Fabritius, 2007).

### 2.4.3 - Avaliação da penetração da tinta

Vários métodos são usados para determinar a penetração da tinta no papel. Os mais comuns baseiam-se na análise de secções transversais, diferindo no modo de preparação da amostra e na aquisição da imagem. Geralmente, a penetração da tinta é determinada a partir de secções transversais da área impressa, obtidas recorrendo a um micrótomo. Estes cortes são posteriormente analisados, combinando as técnicas de microscopia ótica com análise de imagem (Yang *et al.*, 2005; Yang *et al.*, 2006; Kappel *et al.*, 2008). Um procedimento semelhante foi usado por Eriksen e Gregersen (2005; 2006) para quantificar a penetração dos pigmentos de tintas *coldset* em vários papéis, utilizando na aquisição das imagens a microscopia eletrônica de varrimento em vez da microscopia ótica. A espectrometria de massa de iões secundários por tempo de voo é uma técnica utilizada para caracterizar a distribuição espacial dos componentes químicos da tinta em secções transversais de papéis revestidos (Sodhi *et al.*, 2008).

Na literatura, encontra-se igualmente referência à técnica de delaminação do papel impresso com tinta preta *coldset* e misturas de óleo das tintas. Em cada uma das camadas separadas são medidas as propriedades óticas, ou em alternativa, cada camada é digitalizada e posteriormente analisada através de tratamento da imagem medindo o nível médio de cinzento. Esta metodologia foi desenvolvida para avaliação do *print-through*, o qual está relacionado com a penetração do pigmento da tinta na estrutura do papel (Eriksen e Gregersen, 2007). A técnica de delaminação do papel com digitalização das várias camadas e análise dos níveis de cinzento foi também utilizada por Costa *et al.* (2010), para avaliar a profundidade de penetração de uma tinta *inkjet* preta pigmentada, em papéis com diferentes colagens superficiais.

O microscópio confocal de varrimento laser permite, através da captação da luz proveniente de cada plano focal ao longo da direção transversal da amostra em estudo, determinar a distribuição tridimensional das tintas *inkjet* magenta e preto, base corante, tendo como referência os agentes fluorescentes contidos nas tintas (Enomae *et al.*, 2004).

Um método não destrutivo para estimar a profundidade de penetração da tinta combina a medição dos valores de refletância espectral com a simulação teórica baseada na teoria de Kubelka Munk (Yang, 2003; Yang *et al.*, 2006; Pauler *et al.*, 2009).

A utilização das diferentes técnicas supramencionadas permitiu retirar algumas ilações sobre o efeito das características do papel na penetração da tinta e conseqüente impacto na capacidade de reprodução de cor.

Yang *et al.*, verificaram que a colagem interna do papel reduz significativamente a profundidade de penetração da tinta base corante, sem alterar muito as propriedades óticas, isolando deste modo o efeito da penetração sobre a reprodução de cor. A penetração da tinta reduz significativamente a densidade ótica de impressão e a saturação da cor, originando alteração da cor (Yang, 2003; Yang *et al.*, 2005; Yang *et al.*, 2006). Contrariamente a estes resultados, Pauler *et al.* (2009) verificaram que, no caso das tintas base corante, a colagem interna não tem impacto sobre a capacidade de reprodução de cor, apesar de reduzir a penetração da tinta no papel. No entanto, no caso das tintas base pigmento, a aplicação de um tratamento de superfície que reduza a penetração da tinta no papel, tem efeito positivo sobre a capacidade de reprodução de cor. Segundo Costa *et al.* (2010), a penetração da tinta *inkjet* pigmentada é menos pronunciada em papéis com elevada componente polar da energia de superfície. Este resultado deve-se à forte interação entre as tintas base água e os agentes de colagem superficial, o que promove a retenção dos grupos polares da tinta mais à superfície.

Yang *et al.* (2005), verificaram que num papel de impressão comum, a profundidade de penetração aumenta linearmente com a quantidade de tinta quando esta é suficientemente grande.

A distribuição tridimensional da tinta base corante obtida por CLSM em pontos impressos sobre um papel revestido, mostra que o perfil de penetração da tinta é afunilado no topo devido à rugosidade e tem fundo cónico, passando por uma área circular máxima situada mais próximo do topo (Enomae *et al.*, 2004).

# Capítulo 3 - Modificação química da superfície do papel

## 3.1 - Introdução

A modificação química da superfície do papel é uma prática comum no processo de produção de papel, com vista à melhoria da qualidade de impressão. A colagem superficial é um dos processos de modificação química, consistindo na aplicação de compostos químicos na superfície do papel. Como resultado desta modificação, as propriedades estruturais e de superfície do papel, particularmente a química de superfície, são alteradas, afetando a interação tinta-papel e consequentemente a qualidade de impressão.

Este capítulo reporta a modificação da superfície do papel através da aplicação de diferentes compostos químicos sobre o papel base, utilizando uma revestidora piloto. Subsequentemente, os papéis modificados são caracterizados em termos das suas propriedades estruturais e de superfície.

## 3.2 - Materiais e métodos

### 3.2.1 - Papel base

Os tratamentos de superfície foram realizados sobre um papel base de formato A3, com gramagem média de 76,3 g/m<sup>2</sup>, produzido essencialmente a partir de pasta química branqueada de eucalipto, e colado internamente com o agente de colagem ASA.

### 3.2.2 - Compostos químicos e preparação das formulações

Com base em tratamentos de superfície preliminares, nos quais se usou uma gama alargada de produtos químicos comerciais, foram selecionados para prossecução deste estudo, os compostos que permitiram obter papéis diferenciados em termos de cor. Na tabela 3.1 encontram-se os produtos selecionados para a preparação das formulações aplicadas nos tratamentos de superfície, a respetiva estrutura química, o fornecedor e as principais características do produto. De referir que o alginato de sódio é um polímero linear constituído por monómeros de ácido manurónico e gulurónico, sendo apresentada apenas a estrutura correspondente ao ácido manurónico.

Tabela 3.1 - Compostos químicos selecionados para a modificação da superfície do papel.

Composto químico	Estrutura química	Fornecedor e características
Amido		—
Alginato de sódio		Aldrich
N-tetradecil-N,N-dimetil-3-amônio-1-propanosulfato (SB3-14)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{N}^+}} - (\text{CH}_2)_3 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{S} - \text{O}^-$	Fluka; ≥ 98,0%
Cloreto de poli(dialildimetilamônio) (Poli-DADMAC)		Aldrich; Elevada massa molecular; solução aquosa a 20%
Polietilenoimina (PEI)		Sigma; Baixa massa molecular; solução aquosa a 50%
Tris(hidroximetil)aminometano (THAM)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\   \\ \text{HOH}_2\text{C} - \text{C} - \text{CH}_2\text{OH} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Sigma-Aldrich; ≥ 99,8%
Brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15} - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{N}^+}} - \text{CH}_3 \quad \text{Br}^-$	Sigma ≥ 98,0%;
Monopalmitato de polioxietileno sorbitano (Tween® 40)		Sigma
Polioxietileno 100 estearil éter (Brij® S100)	$\text{HO} \left[ (\text{CH}_2)_2 - \text{O} \right]_n \text{CH}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$ $n \approx 100$	Sigma

A tabela 3.2 mostra a composição química das formulações usadas e o respetivo pH. As formulações constituídas apenas pelo composto químico são designadas por FRx.1, enquanto

que as formulações que combinam o composto químico com amido em iguais proporções são referenciadas como FRx.2. Foram preparadas 300 g de cada uma das formulações com um teor de sólidos de 12%, com exceção da formulação FR2 em que se utilizou um teor de sólidos de 1%. A razão para este facto deve-se à elevada viscosidade da solução de alginato de sódio, que impossibilita a preparação de formulações com teor de sólidos mais elevado.

Tabela 3.2 - Composição das formulações aplicadas.

Formulação	Composição	pH
FR1	Amido	6,03
FR2	Alginato de sódio	7,35
FR3.1	SB3-14	5,90
FR3.2	50% SB3-14 / 50% amido	6,14
FR4.1	Poli-DADMAC	2,22
FR4.2	50% Poli-DADMAC / 50% amido	3,35
FR5.1	PEI	9,38
FR5.2	50% PEI / 50% amido	8,43
FR6.1	THAM	8,28
FR6.2	50% THAM / 50% amido	7,41
FR7.1	CTAB	6,33
FR7.2	50% CTAB / 50% amido	5,11
FR8.1	Tween <sup>®</sup> 40	3,82
FR8.2	50% Tween <sup>®</sup> 40 / 50% amido	5,96
FR9.1	Brij <sup>®</sup> S100	2,14
FR9.2	50% Brij <sup>®</sup> S100 / 50% amido	2,26

Todos os produtos comerciais foram usados na preparação das formulações tal como foram recebidos, com exceção do amido que foi submetido a um processo de conversão enzimática. Este processo foi realizado de acordo com o procedimento utilizado em fábrica. O teor de sólidos da solução de amido preparada foi de aproximadamente 20%, sendo retirada desta solução a quantidade necessária de amido para a preparação das várias formulações.

Nas formulações constituídas por amido e outro composto químico, este último foi previamente dissolvido (no caso dos sólidos) ou homogeneizado (no caso dos líquidos) na quantidade necessária de água destilada, sendo posteriormente adicionado à solução de amido. A formulação foi mantida sob agitação constante durante 10 minutos antes de ser aplicada sobre o papel base. O pH inicial das formulações compostas por PEI e THAM era aproximadamente 11, tendo sido ajustado com uma solução de ácido clorídrico, de modo a protonar o grupo amina.

A aplicação das várias formulações foi realizada numa revestidora piloto de rolo invertido RRC-BW da Mathis, à temperatura ambiente. Esta fase do trabalho decorreu no RAIZ - Instituto de Investigação da Floresta e Papel. A visão geral da revestidora utilizada nos

tratamentos de superfície e a vista detalhada do sistema de rolos estão ilustradas na figura 3.1. O sistema de rolos funciona do seguinte modo: o rolo de imersão transfere uma determinada quantidade de formulação para o rolo aplicador, e este, por sua vez, transfere uma parte dessa formulação para o papel a tratar. O papel está colocado sobre uma placa de alumínio, a qual é conduzida pelo rolo de transporte.

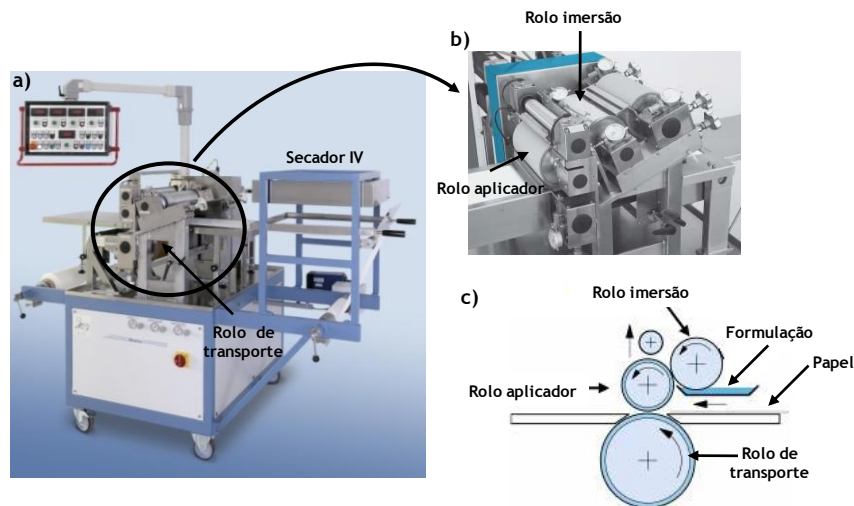


Figura 3.1 - Imagem da revestidora piloto com secagem por infravermelho (a) e pormenor do sistema de rolos (b, c) (adaptado de Mathis, 2012).

O aperto entre o rolo de imersão e o rolo aplicador foi de  $-125\ \mu\text{m}$  na deposição das formulações FR1 e FRx.2, com exceção da formulação FR7.2 cujo aperto foi de  $-200\ \mu\text{m}$ . No caso das formulações que não possuem amido na sua constituição (FR2 e FRx.1), usou-se um aperto de  $-200\ \mu\text{m}$ . Em todos os ensaios, a pressão de aperto entre o rolo aplicador e o rolo de transporte do papel foi mantida a 3,5 bar, sendo utilizada uma velocidade dos rolos de imersão, aplicador e de transporte, de 20 m/min. Foi realizado um ensaio designado por Branco, que consistiu em submeter o papel base às mesmas condições de aplicação das formulações, substituindo estas por água destilada. Este ensaio tem como objetivo verificar as alterações das propriedades estruturais e de superfície do papel base devido à molhagem e consequente efeito sobre a qualidade de impressão. Imediatamente após a aplicação da formulação, as folhas foram secas num secador por infravermelho durante 2 minutos, tempo ao fim do qual a temperatura atingiu  $100\ ^\circ\text{C}$ . Deve salientar-se o facto da revestidora utilizada nestes ensaios permitir fazer a aplicação apenas numa das faces do papel. Os papéis modificados foram cortados em formato A4, tendo-se utilizado apenas a parte central da folha A3. Estes papéis ficaram acondicionados no laboratório, à temperatura de  $23 \pm 1\ ^\circ\text{C}$  e  $50 \pm 2\%$  de humidade relativa, para posterior caracterização e impressão.

### 3.2.3 - Caracterização das propriedades dos papéis

Os papéis produzidos foram caracterizados em termos da gramagem de formulação aplicada, espessura, porosidade aparente, permeabilidade ao ar Bendtsen, lisura Bekk, topografia de

superfície, brancura e opacidade, composição química da superfície, energia de superfície e análise de penetração dinâmica da água. De referir que, no caso das propriedades de superfície e propriedades óticas, as medições foram realizadas na face tratada.

A gramagem de formulação aplicada corresponde à diferença entre a gramagem do papel modificado e a gramagem do papel base, tendo sido o seu valor corrigido com a perda de gramagem do papel designado por Branco. A gramagem dos papéis foi obtida segundo a norma ISO 536 (1995), tendo em conta o teor de matéria seca do papel, determinado de acordo com a norma ISO 638 (2008).

As medições de espessura realizaram-se conforme a norma ISO 534 (2011) segundo o método de medição da espessura de uma folha única. A porosidade aparente foi calculada através da equação 2.1, a partir do valor de densidade determinado de acordo com a norma ISO 534 (2011).

As determinações da permeabilidade ao ar pelo método Bendtsen e da lisura segundo o método Bekk foram efetuadas conforme as normas ISO 5636-3 (1992) e ISO 5627 (1995), respetivamente. Os ensaios de permeabilidade ao ar realizaram-se no equipamento da Andersson & Sorensen, modelo nº 6, enquanto as medições de lisura foram efetuadas no equipamento Messmer Büchel, modelo K533, utilizando as seguintes condições: gama de pressão 50,66 - 48,00 kPa e volume 1/10.

A caracterização da topografia de superfície decorre das medições realizadas com o perfilómetro ótico AltiSurf® 500, através da análise de quatro perfis resultantes do varrimento em linha. O comprimento medido foi de 30 mm usando uma resolução de 0,5 µm. Os dados adquiridos foram tratados no *software* PaperMap 4.0, tendo-se adotado um valor de *cutt-off*<sup>17</sup> de 0,8 mm e um *thresholding*<sup>18</sup> de 0,5%-0,95%. Foram selecionados os parâmetros de rugosidade  $R_a$ ,  $R_q$ ,  $R_p$  e  $R_v$ , para caracterizar a topografia da superfície dos papéis.

As medições da opacidade e brancura dos vários papéis realizaram-se no espectrofotómetro L&W Elrepho SE 070-1, nas condições C/2°, seguindo as normas ISO 2469 (2007), ISO 2470-1 (2009) e ISO 2471 (2008).

A energia de superfície e as respetivas componentes polar e dispersiva foram determinadas a partir da medição do ângulo de contacto formado pelas gotas de cada um dos três líquidos usados e a superfície dos papéis. Os líquidos utilizados foram água desionizada, diiodometano (Aldrich, 99% pureza) e etilenoglicol (Merck, > 99,5% pureza). Estas medições foram realizadas no equipamento OCAH 200 da DataPhysics Instruments, aplicando o método da gota

---

<sup>17</sup> *Cutt-off* - operador que define o critério usado para separar a rugosidade da ondulação da superfície.

<sup>18</sup> *Thresholding* - operador que permite trunchar a superfície no topo e/ou na base, a uma determinada altitude, suprimindo assim a influência de picos e/ou vales muito profundos e pouco frequentes.

séssil. O ângulo de contacto usado nestas determinações resultou da média dos valores obtidos para seis gotas. A energia de superfície e as componentes polar e dispersiva foram calculadas usando a aproximação de Owens, Wendt, Rabel e Kaelbe (equação 2.4), tendo em conta o desvio padrão associado às medições do ângulo de contacto. Na tabela 3.3 constam os valores da tensão superficial e respetivas componentes dos líquidos teste usados.

Tabela 3.3 - Tensão superficial (mN/m) dos líquidos utilizados nas medições de ângulo de contacto (Good e van Oss, 1991).

Líquido	$\gamma^{\text{total}}$	$\gamma^{\text{d}}$	$\gamma^{\text{p}}$
Água desionizada	72,80	21,80	51,00
Diiodometano	50,80	50,80	0
Etilenoglicol	48,00	29,00	19,00

A análise química da superfície dos papéis foi acedida através da técnica XPS, utilizando o espectrómetro Kratos Axis Ultra DLD com uma fonte monocromática Al K $\alpha$  (12 kV, 8 mA). Para cada amostra, obteve-se o espectro de baixa resolução no intervalo 0-1100 eV e o espectro de elevada resolução do C1s e N1s (passo de energia de 20 eV). Foi analisada uma área de 300 x 700  $\mu\text{m}^2$ , em dois locais diferentes da amostra. A quantidade relativa dos elementos C, O, Br, Ca, Cl, N, Na, S e Si foi obtida pela medição da área dos picos correspondentes. Estes ensaios decorreram no CNRS - Universidade de Nancy no âmbito do projeto QREN/PADIS/5348, como parte da rúbrica “Aquisição de Serviços”.

A penetração dinâmica de água foi avaliada com o equipamento PDA - EST12 da Emtec, o qual se encontra ligado a um computador. O *software* registou a intensidade dos sinais ultrassónicos recebidos pelo recetor durante 5 segundos, obtendo-se assim a curva de penetração dinâmica. Cada curva representa a média de três ensaios, a partir da qual são automaticamente calculados os parâmetros correspondentes ao tempo de molhagem (Max) e à velocidade de penetração quando a intensidade do sinal passa de 95% para 90% da intensidade máxima (vel95).

### 3.3 - Resultados e discussão

#### 3.3.1 - Propriedades estruturais, lisura e topografia de superfície

Na tabela 3.4 encontram-se os resultados da gramagem aplicada, espessura, porosidade aparente e permeabilidade ao ar. Verifica-se que a quantidade de formulação depositada varia numa gama entre 0,4 e 4,9 g/m<sup>2</sup>, sendo função do teor de sólidos no caso da formulação FR2, e da viscosidade para as restantes formulações. É de salientar que, no papel correspondente ao ensaio Branco, existe uma perda de gramagem (1,3  $\pm$  0,27 g/m<sup>2</sup>). Este valor foi utilizado como fator de correção da gramagem de formulação aplicada em todos os

papéis tratados. Esta perda de massa poderá dever-se a material que se desprende da superfície do papel durante a molhagem. Também Fernandes (2010) verificou uma diminuição de 0,4-0,5 g/m<sup>2</sup> na gramagem do papel quando este é tratado com água e 1% de solução aquosa de ácido acético, atribuindo esta perda à remoção de partículas finas da superfície durante o tratamento.

Tabela 3.4 - Gramagem de formulação aplicada, espessura, densidade aparente e permeabilidade ao ar.

Papel	G <sub>apl.</sub> (g/m <sup>2</sup> )	Espessura (μm)	Porosidade aparente (%)	Permeabilidade ao ar (μm/Pa.s)
Base	—	106,4 ± 1,58	55,4 ± 0,47	8,2 ± 0,18
Branco	—*	107,4 ± 1,17	56,2 ± 0,23	8,5 ± 0,35
FR1	3,5 ± 0,22	107,2 ± 1,33	53,3 ± 0,41	2,2 ± 0,50
FR2	0,4 ± 0,07	106,5 ± 1,41	54,8 ± 0,35	6,7 ± 0,12
FR3.1	1,8 ± 0,25	108,9 ± 2,14	54,9 ± 0,34	8,0 ± 0,28
FR3.2	2,1 ± 0,32	108,5 ± 1,80	54,6 ± 0,32	5,8 ± 0,21
FR4.1	4,9 ± 0,30	111,1 ± 1,55	54,0 ± 0,21	7,5 ± 0,16
FR4.2	4,3 ± 0,25	110,0 ± 1,91	53,9 ± 0,53	2,5 ± 0,24
FR5.1	2,0 ± 0,35	107,7 ± 1,75	54,4 ± 0,60	7,9 ± 0,12
FR5.2	1,8 ± 0,17	108,5 ± 1,56	54,8 ± 0,24	7,7 ± 0,13
FR6.1	1,0 ± 0,23	108,3 ± 1,39	55,2 ± 0,35	8,5 ± 0,15
FR6.2	1,4 ± 0,20	107,1 ± 1,38	54,5 ± 0,18	7,8 ± 0,20
FR7.1	2,0 ± 0,27	108,3 ± 1,62	54,6 ± 0,30	7,5 ± 0,23
FR7.2	1,2 ± 0,26	106,8 ± 1,22	54,4 ± 0,19	8,2 ± 0,18
FR8.1	1,4 ± 0,19	107,4 ± 1,50	54,6 ± 0,21	8,3 ± 0,28
FR8.2	1,4 ± 0,27	106,8 ± 1,56	55,4 ± 0,42	7,0 ± 0,30
FR9.1	2,1 ± 0,20	108,4 ± 1,50	54,6 ± 0,14	8,2 ± 0,23
FR9.2	1,6 ± 0,30	109,2 ± 1,21	55,2 ± 0,35	7,8 ± 0,21

\* Perda de gramagem: 1,3 ± 0,27 g/m<sup>2</sup>

Pela análise simultânea das tabelas 3.4 e 3.5, esta última relativa à lisura Bekk e aos parâmetros de rugosidade, é possível verificar a existência de ligeiras alterações quer na estrutura, quer na superfície do papel, quando ocorre re-humidificação e secagem. Comparativamente ao papel base verifica-se um aumento da espessura, porosidade aparente, permeabilidade ao ar e rugosidade (diminuição da lisura Bekk e aumento de R<sub>a</sub>, R<sub>q</sub>, R<sub>p</sub> e R<sub>v</sub>). As modificações na estrutura e na superfície do papel devido ao contacto com água ou simplesmente por exposição a condições de humidade elevada, são reportadas por Enomae e Lepoutre (1999) e por Mao *et al.* (2003). O aumento da rugosidade pode ser devido a diferentes mecanismos, tais como intumescimento das fibras, quebra de ligações e diminuição da tensão (Enomae e Lepoutre, 1999). De referir, no entanto, que as modificações estruturais e de superfície ocorridas no Branco são pouco acentuadas, muito provavelmente devido ao facto de o papel base usado ser colado internamente, o que dificulta a molhagem e penetração da água na estrutura do papel. Relativamente aos vários tratamentos de superfície realizados, verificam-se igualmente variações pouco acentuadas na estrutura dos

papéis produzidos. Esta é uma característica que distingue o tratamento de superfície e o revestimento; os tratamentos de superfície destinam-se a modificar a superfície do papel mantendo praticamente inalterada a estrutura, enquanto o revestimento, apesar de manter a estrutura do papel, cria uma nova superfície, bloqueando os poros e nivelando a superfície (Varnell, 2008). No entanto, observando a tabela 3.4, verifica-se que os papéis com maior gramagem de formulação depositada (FR1 e FR4.x) apresentam, em geral, menor porosidade aparente e permeabilidade ao ar, o que indica a oclusão de alguns poros. No caso do papel FR1, não existe um aumento de espessura tão visível como acontece nos papéis FR4.x, o que pressupõe a maior penetração da formulação de amido na estrutura do papel, contrariamente à formulação FR4.x que se concentra mais na superfície. Na tabela 3.4 verifica-se, também, que as formulações constituídas simultaneamente por composto químico e amido, em geral, originam papéis com valores de permeabilidade ao ar ligeiramente inferiores às correspondentes formulações que não possuem amido.

Relativamente à lisura Bekk (tabela 3.5), os papéis produzidos apresentam ligeiras diferenças, destacando-se o papel FR4.1 como sendo o que possui menor lisura. Este resultado é consistente com o facto de o referido papel apresentar os valores de  $R_a$  e  $R_q$  mais elevados. O papel FR4.1 é o que tem maior gramagem de formulação aplicada, sendo esta propriedade influenciada pela viscosidade da formulação, como já foi referido anteriormente. Na aplicação das formulações através da revestidora, a reologia tem um efeito importante na rugosidade do papel modificado. O sistema de aplicação da revestidora consiste em transferir a formulação do rolo de imersão para o rolo aplicador, e deste para o papel base. Assim, durante as transferências, a camada de formulação em cada um dos rolos é rompida e separada em duas. A separação da camada na primeira transferência (rolo imersão/rolo aplicador) pode originar a formação de estrias ao longo da superfície do rolo aplicador, as quais poderão ser transferidas para o papel base, fazendo aumentar a rugosidade do papel tratado. A formação de estrias será tanto maior quanto mais elevada for a velocidade dos rolos, a viscosidade da formulação e a espessura da camada (Klass, 1990).

Observando a tabela 3.5, salienta-se o facto de os valores dos parâmetros de rugosidade  $R_a$  e  $R_q$  serem praticamente iguais para todos os papéis. O parâmetro  $R_q$  corresponde ao desvio padrão da distribuição do perfil de alturas relativamente à linha média, e segundo Mao *et al.* (2003), para uma distribuição Gaussiana,  $R_q/R_a = (\pi/2)^{0,5} \approx 1,25$ . Uma vez que os valores de  $R_q/R_a$  para os vários papéis variam entre 1,26 e 1,29 pode dizer-se que a superfície dos papéis apresenta uma distribuição Gaussiana do perfil de alturas, isto é, a superfície é regular não existindo uma proporção elevada de picos e/ou vales pronunciados. Relativamente à altura máxima do pico e profundidade máxima do vale, verifica-se mais uma vez que as diferenças entre os papéis são pouco acentuadas.

Tabela 3.5 - Lisura Bekk e parâmetros de rugosidade.

Papel	Lisura Bekk (s)	R <sub>a</sub> (μm)	R <sub>q</sub> (μm)	R <sub>p</sub> (μm)	R <sub>v</sub> (μm)
Base	17,7 ± 1,17	2,5 ± 0,02	3,2 ± 0,04	8,3 ± 0,37	8,7 ± 0,36
Branco	15,5 ± 0,93	2,8 ± 0,04	3,6 ± 0,08	8,7 ± 0,05	11,6 ± 0,54
FR1	14,3 ± 1,33	2,7 ± 0,11	3,5 ± 0,13	8,5 ± 0,36	11,1 ± 0,62
FR2	16,8 ± 1,07	2,7 ± 0,15	3,4 ± 0,20	8,2 ± 0,27	10,6 ± 1,02
FR3.1	15,5 ± 1,06	2,8 ± 0,16	3,5 ± 0,21	8,6 ± 0,60	11,0 ± 0,87
FR3.2	15,7 ± 1,36	2,8 ± 0,03	3,5 ± 0,06	8,9 ± 0,71	10,5 ± 0,48
FR4.1	12,3 ± 1,12	3,1 ± 0,13	3,8 ± 0,15	9,6 ± 0,18	11,1 ± 0,40
FR4.2	14,1 ± 1,15	2,7 ± 0,05	3,4 ± 0,05	8,3 ± 0,13	10,2 ± 0,59
FR5.1	14,7 ± 0,71	2,8 ± 0,07	3,6 ± 0,11	9,0 ± 0,75	11,1 ± 0,50
FR5.2	14,9 ± 0,38	2,7 ± 0,08	3,4 ± 0,09	8,6 ± 0,34	10,0 ± 0,47
FR6.1	15,1 ± 0,52	2,8 ± 0,16	3,5 ± 0,19	8,8 ± 0,46	10,4 ± 0,42
FR6.2	14,9 ± 1,08	2,7 ± 0,05	3,5 ± 0,06	8,5 ± 0,26	10,3 ± 0,31
FR7.1	15,2 ± 1,13	2,8 ± 0,12	3,6 ± 0,11	10,1 ± 0,90	10,4 ± 0,54
FR7.2	15,1 ± 0,72	2,8 ± 0,13	3,5 ± 0,18	9,2 ± 0,90	10,4 ± 1,10
FR8.1	17,1 ± 1,15	2,8 ± 0,16	3,6 ± 0,13	10,6 ± 1,16	10,9 ± 0,58
FR8.2	16,3 ± 1,28	2,9 ± 0,12	3,6 ± 0,12	8,7 ± 0,57	11,1 ± 0,33
FR9.1	16,1 ± 1,01	2,8 ± 0,08	3,5 ± 0,11	8,7 ± 0,63	10,8 ± 0,53
FR9.2	16,1 ± 1,14	2,8 ± 0,05	3,5 ± 0,07	9,4 ± 0,45	10,8 ± 0,21

### 3.3.2 - Propriedades óticas

Os resultados referentes à opacidade e brancura são apresentados na tabela 3.6, onde se pode verificar que os valores de opacidade são idênticos para todos os papéis, obtendo-se um desvio padrão de 0,45 entre as diferentes amostras. Este valor é, em alguns casos, inferior ao desvio padrão das medições de opacidade para uma mesma amostra. Assim, pode dizer-se que os tratamentos realizados com os diferentes compostos químicos não influenciam a quantidade de luz transmitida através do papel, isto é, a opacidade do papel.

Relativamente à brancura ISO, não existem diferenças significativas entre os papéis com exceção dos papéis FR4.x e FR5.x que apresentam, respetivamente, o maior e o menor valor de brancura. A diferença de brancura obtida nos papéis FR4.x e FR5.x pode explicar-se pelo facto de, no caso das formulações FR5.x, o composto químico utilizado ser uma polietilenoimina, a qual apresenta uma cor amarelada que se manifesta no papel após este ser tratado. Deste modo, a quantidade de luz absorvida é maior e, conseqüentemente, a quantidade de luz refletida é menor, originando menor brancura no caso dos papéis FR5.x. Relativamente às formulações FR4.x, o composto utilizado é o poli-DADMAC, que se caracteriza por ser um líquido incolor. A elevada quantidade de produto depositada à superfície do papel cria uma interface com índice de refração diferente do das fibras, cargas e ar, aumentando a quantidade de luz refletida difusamente, o que origina o ligeiro aumento da brancura dos papéis FR4.x.

Tabela 3.6 - Opacidade e brancura ISO dos diferentes papéis.

Papel	Opacidade (%)	Brancura (%)
Base	94,04 ± 0,12	93,87 ± 0,05
Branco	93,97 ± 0,13	93,55 ± 0,12
FR1	93,12 ± 0,21	93,80 ± 0,06
FR2	93,12 ± 0,96	93,73 ± 0,02
FR3.1	93,56 ± 0,10	93,43 ± 0,14
FR3.2	94,02 ± 0,12	93,42 ± 0,03
FR4.1	93,47 ± 0,20	94,37 ± 0,03
FR4.2	93,69 ± 0,11	94,22 ± 0,03
FR5.1	92,43 ± 1,24	90,13 ± 0,20
FR5.2	94,11 ± 0,11	89,55 ± 0,26
FR6.1	93,53 ± 0,57	93,69 ± 0,05
FR6.2	93,93 ± 0,06	93,74 ± 0,08
FR7.1	93,66 ± 0,16	93,26 ± 0,02
FR7.2	94,05 ± 0,09	93,52 ± 0,07
FR8.1	93,99 ± 0,09	93,91 ± 0,02
FR8.2	93,85 ± 0,45	93,90 ± 0,05
FR9.1	94,18 ± 0,16	93,74 ± 0,02
FR9.2	94,09 ± 0,05	93,72 ± 0,04
Média	93,71	93,31
Desvio padrão	0,45	1,29

De acordo com Leskela (1998), os papéis para impressão apresentam vulgarmente valores de opacidade superiores a 90% e uma gama de brancura compreendida entre 70% e 95%. Assim, verifica-se que nenhum dos tratamentos de superfície realizados altera as propriedades óticas significativamente, de modo a afastá-las dos valores típicos para os papéis de impressão.

### 3.3.3 - Composição química e energia de superfície

Como foi documentado anteriormente, os tratamentos de superfície do papel originaram variações pouco acentuadas das propriedades estruturais e óticas devido à baixa quantidade de formulação aplicada. No entanto, estes tratamentos têm como objetivo modificar quimicamente a superfície do papel através da introdução de grupos funcionais. Assim, é fundamental caracterizar a química de superfície do papel. A figura 3.2 mostra a quantidade relativa dos elementos presentes na superfície dos vários papéis, determinada por XPS (valores na tabela I.1 do Anexo I).

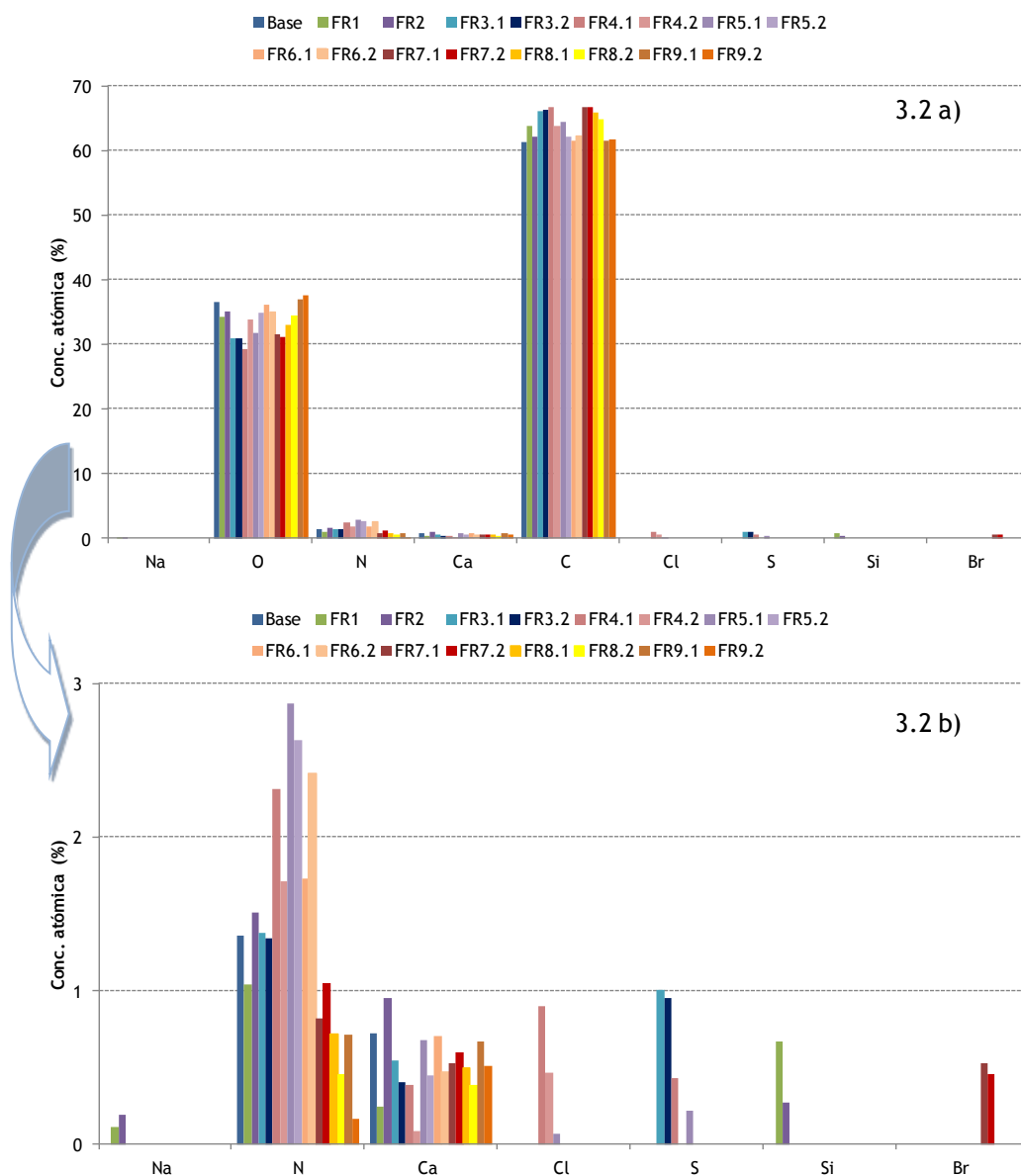


Figura 3.2 - Quantidade relativa de cada elemento obtida por XPS para os vários papéis (a imagem inferior é uma ampliação da imagem superior, sem a representação dos elementos C e O).

Observando a figura 3.2a), verifica-se claramente que o carbono e o oxigénio são os elementos mais abundantes, dificultando a análise dos restantes elementos químicos. Por esse motivo, na figura 3.2b) são apenas apresentados os resultados referentes ao sódio, azoto, cálcio, cloro, enxofre, silício e bromo. Nesta última figura, pode observar-se que todos os papéis possuem azoto na superfície, sendo esta quantidade maior quando os papéis são modificados com compostos químicos que na sua constituição contêm azoto numa proporção significativa comparativamente ao carbono. Exemplos destes papéis são o FR4.x, FR5.x e FR6.x, tratados respetivamente com os compostos poli-DADMAC, PEI e THAM, cuja razão N/C teórica (segundo a fórmula química) é de 0,125, 0,5 e 0,25. Contudo, nos vários papéis, a razão N/C encontrada está compreendida entre 0,03 e 0,04, sendo bastante inferior à razão teórica. Este resultado pode dever-se à reduzida espessura do filme de formulação aplicada

no papel e à penetração parcial desta para profundidades superiores a 10 nm relativamente à superfície tratada. De referir que o papel base apresenta uma razão N/C de 0,02. Salienta-se ainda que, a incorporação de amido na formulação reduz a concentração de azoto no caso dos papéis FR4.2 e FR5.2, enquanto no caso do papel FR6.2 existe um efeito contrário. Este resultado poderá dever-se à maior retenção de THAM à superfície do papel devido ao aumento da viscosidade da formulação constituída por amido e THAM comparativamente à constituída apenas por THAM, e cujo efeito se traduz também no aumento da quantidade de formulação depositada. Relativamente aos compostos químicos utilizados nas formulações FR3.x e FR7.x (SB3-14 e CTAB respetivamente), apesar de possuírem azoto na sua estrutura, a razão N/C teórica é bastante baixa (0,053), não contribuindo para o aumento do teor deste elemento na superfície dos papéis modificados comparativamente ao papel base. A presença de azoto na superfície do papel base pode ser atribuída a vários componentes utilizados na produção de papel, tais como agentes de retenção ou branqueadores óticos (Fardim e Holmbom, 2005). Estudos realizados revelaram a presença de alguns contaminantes na superfície dos grânulos de amido nativo, designadamente, pequenas quantidades de azoto provenientes de proteínas (Rindlav-Westling e Gatenholm, 2003; Angellier *et al.*, 2005). À semelhança do amido, também em alguns alginatos foram encontradas pequenas quantidades de azoto, possivelmente resultantes de proteínas (Tam *et al.*, 2006). Para além dos contaminantes orgânicos, os grânulos de amido podem igualmente apresentar vestígios de silício (Russell *et al.*, 1987; Rindlav-Westling e Gatenholm, 2003). Provavelmente, a presença de silício na superfície dos papéis tratados com amido e alginato de sódio deve-se a contaminações destes dois polímeros de origem natural. Na figura 3.2b), é ainda visível a presença de cálcio na superfície do papel base resultante da incorporação de PCC durante o fabrico do papel. As várias formulações aplicadas, pelo facto de não possuírem cálcio na sua constituição e cobrirem apenas parcialmente a superfície do papel, dão origem à diminuição da quantidade de cálcio na superfície dos papéis tratados. Contudo, no caso do tratamento com alginato de sódio, verifica-se um aumento inesperado do cálcio. A justificação para este resultado poderá residir mais uma vez, na contaminação do polímero. Como seria de esperar, o sódio presente na estrutura química do alginato é igualmente detetado na superfície do papel, apesar da concentração atómica deste elemento ser bastante reduzida. Adicionalmente aos elementos azoto e cálcio presentes em todos os papéis surgem elementos como o cloro, enxofre e bromo nos papéis tratados com os compostos químicos que na sua constituição contêm estes elementos. Assim, os papéis FR3.x, FR4.x e FR7.x possuem percentagens dos elementos enxofre, cloro e bromo, respetivamente, associados aos tratamentos com SB3-14, poli-DADMAC e CTAB.

De modo a identificar as ligações químicas envolvidas no carbono detetado, os picos do C1s foram desconvoluídos em quatro picos no espectro de alta resolução, designados por C1-C4. Estes picos são atribuídos às seguintes ligações: C1 - (C-C; C-H; C=C); C2 - (C-O); C3 - (O-C-O; C=O); C4 - (O-C=O). Deste modo, o pico C1 está relacionado com as cadeias hidrocarbonadas e

compostos aromáticos, C2 corresponde a éteres e álcoois, C3 refere-se a cetonas e aldeídos e C4 inclui os grupos carboxílicos e ésteres. Na figura 3.3 apresentam-se alguns exemplos ilustrativos do espectro XPS na região do C1s.

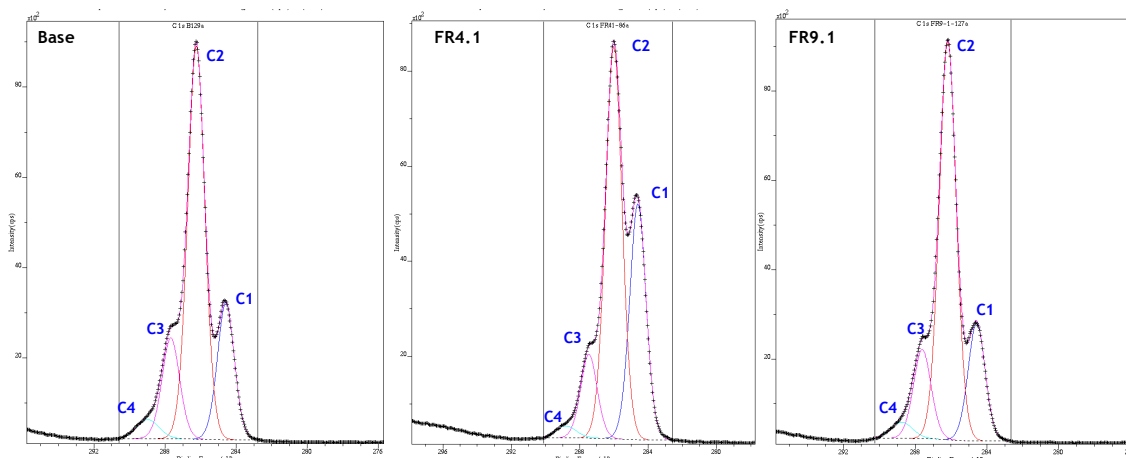


Figura 3.3 - Espectros XPS na região C1s para o papel base e para dois papéis modificados (Intensidade  $\times 10^2$ ).

Na tabela 3.7 encontram-se os valores da razão atômica O/C obtidos a partir dos valores representados na figura 3.2 e a percentagem relativa das várias ligações efetuadas pelo carbono, para os vários papéis analisados.

Tabela 3.7 - Razão oxigênio/carbono e quantificação dos diferentes tipos de ligações químicas detetadas por XPS para os átomos de carbono.

Papel	O/C	C1 (%)	C2 (%)	C3 (%)	C4 (%)
Base	0,59	20,9 ± 0,24	59,7 ± 0,04	15,9 ± 0,06	3,6 ± 0,26
FR1	0,54	28,7 ± 2,03	54,8 ± 1,90	13,9 ± 0,59	2,7 ± 0,47
FR2	0,56	26,8 ± 3,58	52,9 ± 4,00	15,0 ± 1,41	5,2 ± 1,00
FR3.1	0,47	34,8 ± 0,08	51,5 ± 1,06	11,6 ± 0,58	2,1 ± 0,40
FR3.2	0,47	33,5 ± 0,74	53,0 ± 0,98	11,3 ± 0,27	2,1 ± 0,03
FR4.1	0,44	31,9 ± 0,45	54,4 ± 0,33	11,8 ± 0,28	2,0 ± 0,16
FR4.2	0,53	22,7 ± 0,32	61,0 ± 1,04	13,6 ± 0,03	2,7 ± 0,74
FR5.1	0,49	24,0 ± 2,82	58,2 ± 1,06	14,8 ± 1,50	3,1 ± 0,25
FR5.2	0,56	21,4 ± 0,49	60,3 ± 0,47	15,3 ± 0,14	3,0 ± 0,13
FR6.1	0,59	22,7 ± 2,29	57,6 ± 3,21	15,4 ± 0,12	4,3 ± 0,80
FR6.2	0,56	22,2 ± 0,36	59,2 ± 0,47	15,0 ± 0,25	3,2 ± 0,37
FR7.1	0,47	32,3 ± 0,89	52,9 ± 1,27	12,8 ± 0,18	2,1 ± 0,20
FR7.2	0,47	32,4 ± 0,42	52,1 ± 0,56	13,2 ± 0,25	2,4 ± 0,11
FR8.1	0,50	26,0 ± 1,92	58,3 ± 1,82	12,8 ± 0,52	2,9 ± 0,41
FR8.2	0,53	23,4 ± 1,00	60,4 ± 0,86	13,3 ± 0,42	2,9 ± 0,57
FR9.1	0,60	18,5 ± 0,49	63,1 ± 0,06	15,1 ± 0,58	3,2 ± 0,04
FR9.2	0,61	17,1 ± 0,98	64,7 ± 1,60	15,8 ± 0,83	2,3 ± 0,21

Relativamente à razão O/C, observa-se um ligeiro aumento para os papéis tratados com o Brij® S100 (FR9.x) comparativamente ao papel base. Os tratamentos com amido (FR1), alginato de sódio (FR2) e THAM (FR6.x), originam valores de O/C iguais ou um pouco inferiores aos do papel base. Em termos da estrutura química destes compostos, o rácio teórico O/C decresce segundo a seguinte ordem: alginato de sódio (1,00) > amido (0,83) > THAM (0,75) > Brij® S100 (0,46). Assim, tendo em conta esta sequência, não era esperado que os papéis tratados com Brij® S100 apresentassem o maior valor para a razão O/C. Com o objetivo de explicar este resultado, foi realizada a análise elementar ao Brij® S100, tendo-se obtido uma razão O/C de 0,64. Este valor é muito superior ao teórico e explica a elevada razão O/C encontrada nos papéis modificados com Brij® S100. Os restantes compostos utilizados possuem um rácio O/C teórico inferior ao dos referidos anteriormente, ou no caso do poli-DADMAC (FR4.x), PEI (FR5.x) e CTAB (FR7.x), não possuem na sua estrutura átomos de oxigénio. Deste modo, verifica-se uma redução do valor da razão O/C nos papéis tratados com estes compostos. Observando a tabela 3.7, verifica-se que a quantidade relativa de C2 é consideravelmente mais elevada do que C1, C3 e C4 em todos os papéis. Este resultado está concordante com o encontrado por Pykönen *et al.* (2008) para um papel comum de escritório, e resulta essencialmente da contribuição das ligações C-O da celulose, hemiceluloses e do amido utilizados na produção do papel. Alguns tratamentos de superfície alteram a quantidade relativa de C2, no entanto, devido às baixas gramagens aplicadas, esta alteração é pouco acentuada. O mesmo sucede para os restantes grupos químicos. Porém, em termos gerais, pode concluir-se que os papéis tratados apenas com os compostos químicos SB3-14, poli-DADMAC e CTAB (papéis FR3.1, FR4.1 e FR7.1), são os que exibem menores percentagens de C2, C3 e C4, pelo facto de estes compostos não apresentarem ligações entre o carbono e o oxigénio. Por outro lado, estes mesmos papéis possuem as maiores percentagens de C1, resultante das longas cadeias hidrocarbonadas no caso do SB3-14 e CTAB, e da estrutura em anéis incluídos na cadeia principal no caso do poli-DADMAC. Contrariamente a estes papéis, o papel modificado com Brij® S100 (FR9.1) é o que tem menor quantidade relativa de ligações C1 e maior percentagem de ligações C-O (C2). Este resultado deve-se ao elevado número de grupos éter e também ao grupo álcool presente na estrutura deste composto. Relativamente às ligações O-C=O (C4), o papel FR2 é o que apresenta a percentagem mais elevada, o que está de acordo com a sua estrutura química, pois é o único composto químico utilizado nos tratamentos em que existe este tipo de ligações.

Para verificar a origem do azoto detetado, os espectros XPS na região dos picos N1s foram registados em elevada resolução. A figura 3.4 permite comparar os espectros relativos ao papel base e aos papéis tratados apenas com os compostos químicos que possuem azoto na sua estrutura. Os restantes espectros encontram-se na figura I.1 do Anexo I. O pico N1s para o papel base, indica que o azoto detetado resulta de grupos C-NH e C-NH<sub>2</sub>, enquanto o detetado nos papéis tratados com SB3-14 (FR3.x), poli-DADMAC (FR4.x) e CTAB (FR7.x), resulta sobretudo de grupos funcionais que contêm azoto carregado positivamente. Verifica-se

também que o ajuste do pH das formulações compostas por PEI ou THAM não foi suficiente para protonar o grupo amina, pois os picos N1s dos papéis tratados com estes compostos estão associados essencialmente a grupos C-NH e C-NH<sub>2</sub>.

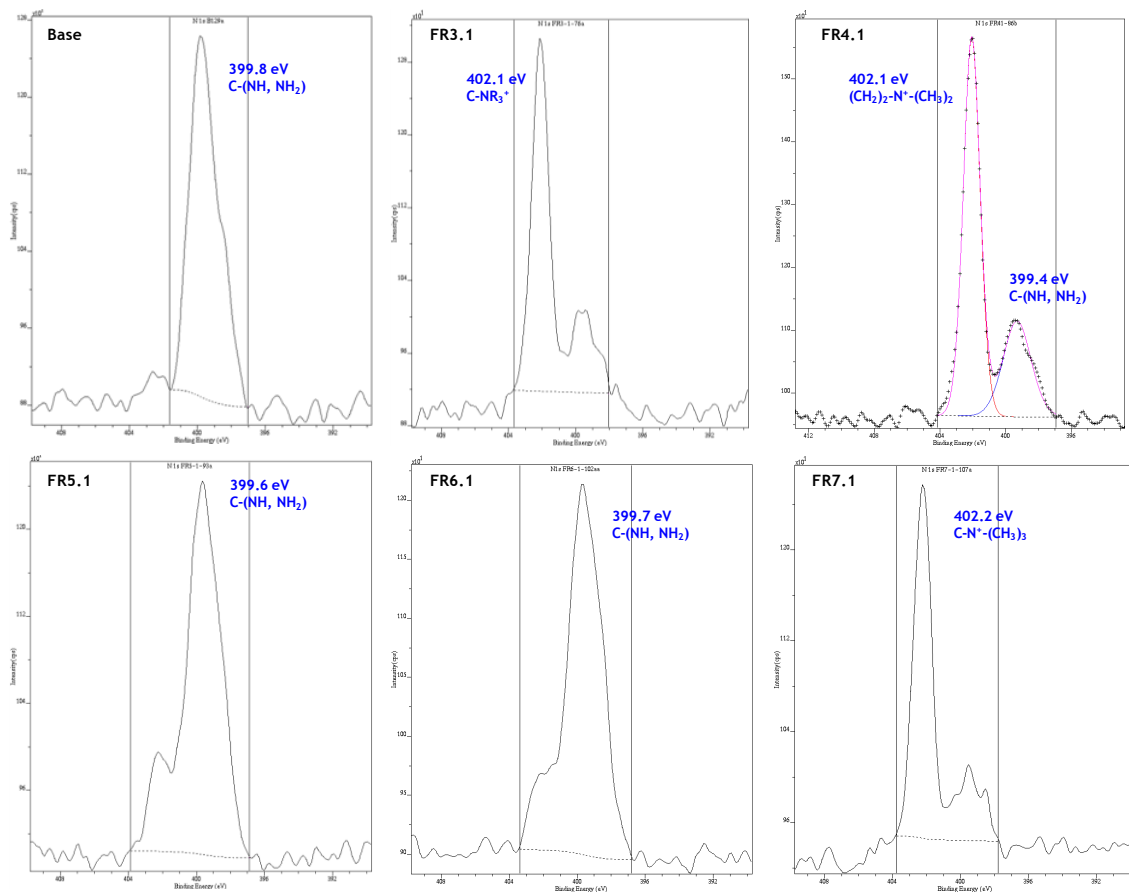


Figura 3.4 - Espectros XPS na região N1s do papel base e dos papéis modificados com compostos químicos que contêm azoto na sua estrutura (Intensidade x10<sup>1</sup>).

A energia de superfície e as respetivas componentes polar e dispersiva dos diferentes papéis foram determinadas, pois estes parâmetros são sensíveis a variações da composição química das amostras e fornecem informação acerca do comportamento dos grupos funcionais (hidrofílicos ou hidrofóbicos) presentes na superfície. Na figura 3.5 estão representados, para cada um dos vários papéis, os valores da componente polar e dispersiva, correspondendo a energia de superfície à soma das duas componentes. Os valores médios dos ângulos de contacto usados no cálculo da energia de superfície e suas componentes encontram-se na tabela II.1 do Anexo II.

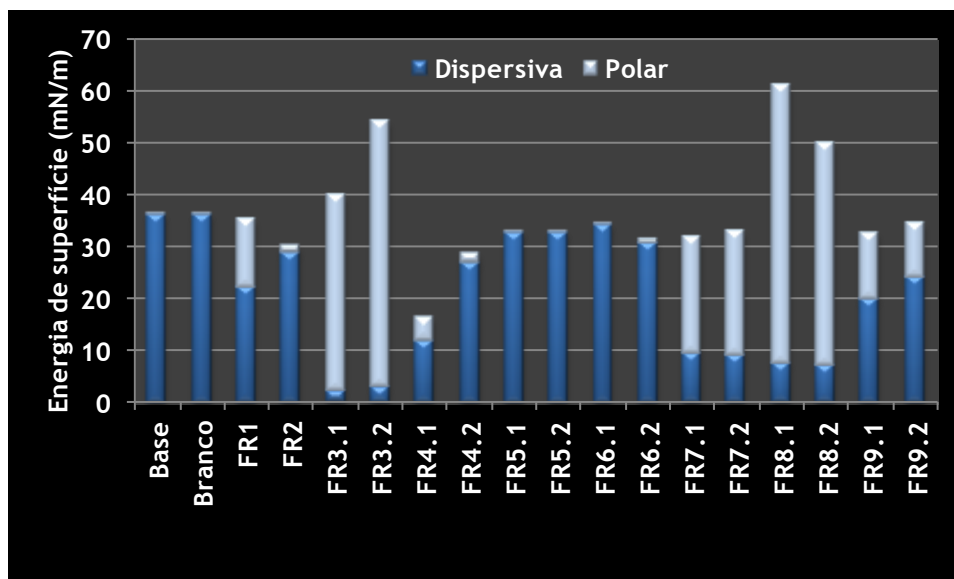


Figura 3.5 - Representação dos valores de energia de superfície, componente dispersiva e polar para os vários papéis.

Analisando a figura 3.5, constata-se que os vários compostos químicos utilizados originam papéis com polaridade distinta. O papel base é praticamente apolar, pois é colado internamente. A molhagem do papel não altera os parâmetros físico-químicos, como é visível pela comparação entre o papel base e o Branco. O tratamento com amido (FR1) tem um efeito mínimo na energia de superfície, contudo, faz aumentar bastante a componente polar e diminuir a componente dispersiva. O aumento da polaridade deve-se ao facto de o amido ser um polímero hidrofílico, possuindo grupos hidroxilo que permitem estabelecer ligações de hidrogénio (Maurer *et al.*, 1998; Angellier *et al.*, 2003). Também o alginato de sódio é um polímero hidrofílico pois contém um elevado número de grupos  $\text{COO}^-$  e  $\text{OH}$  (Peng *et al.*, 2006; Tam *et al.*, 2006). Porém, o aumento da componente polar no papel tratado com alginato de sódio (FR2) é pouco significativo devido à baixa gramagem aplicada ( $0,4 \text{ g/m}^2$ ). Os compostos SB3-14, CTAB, Tween<sup>®</sup> 40 e Brij<sup>®</sup> S100 são agentes tensoativos, os quais possuem uma parte hidrofílica e uma parte hidrofóbica que geralmente consiste numa longa cadeia hidrocarbonada. A parte hidrofílica da molécula pode ser classificada como aniónica, catiónica, não iónica e zwitteriónica, dando assim origem às quatro classes de agentes tensoativos (Butt *et al.*, 2003). Os papéis que contêm SB3-14 (FR3.x) e Tween<sup>®</sup> 40 (FR8.x), apresentam elevada energia de superfície resultante predominantemente da componente polar. Também nos papéis tratados com CTAB (FR7.x), a componente polar é a que mais contribui para o valor da energia de superfície, no entanto, este valor é inferior ao dos papéis mencionados anteriormente. Nos papéis modificados com Brij<sup>®</sup> S100 (FR9.x), apesar de exibirem elevada componente polar, é dominante a componente dispersiva, sendo o valor da energia de superfície semelhante ao obtido para os papéis tratados com CTAB (FR7.x). Os agentes tensoativos podem funcionar como agentes de molhagem, o que explica tanto o valor elevado da energia de superfície como da componente polar, resultante do baixo ângulo de contacto formado entre os papéis tratados e a água (tabela II.1 do Anexo II). Estes resultados

indicam que as moléculas de agente tensoativo adsorvem na superfície do papel através dos grupos hidrofóbicos, permanecendo os grupos hidrofílicos orientados para a interface ar-papel, criando assim uma superfície extremamente polar.

O SB3-14 é um agente tensoativo do tipo zwitteriônico, isto é, apresenta na mesma molécula grupos hidrofílicos carregados tanto positivamente como negativamente, possuindo carga total neutra. A hidrofiliidade dos compostos zwitteriônicos depende principalmente do grupo aniônico, e também, em menor grau da distância dos grupos carregados (Laughlin, 1991). Assim, a elevada componente polar registada nos papéis tratados com SB3-14 poderá ser atribuída ao grupo  $\text{SO}_3^-$ , o qual se encontra disponível para interagir com líquidos polares como a água. O CTAB, pelo facto de possuir carga positiva na parte hidrofílica, é classificado como agente tensoativo catiónico, sendo a hidrofiliidade concedida pelos iões amónio ( $\text{RN}^+(\text{CH}_3)_3$ ). Por sua vez, o Tween<sup>®</sup> 40 e o Brij<sup>®</sup> S100 pertencem à classe dos agentes tensoativos não iónicos do tipo poli(óxido de etileno). A parte hidrofílica deriva dos grupos óxido de etileno enquanto a parte hidrofóbica da molécula resulta da cadeia hidrocarbonada (Butt *et al.*, 2003; Singh *et al.*, 2011). Segundo Graca *et al.* (2007), em superfícies hidrofóbicas, o Tween é adsorvido via cadeia hidrocarbonada. Este resultado corrobora a hipótese de os agentes tensoativos usados nos tratamentos serem adsorvidos nos sítios hidrofóbicos da superfície do papel, resultantes da colagem interna, permanecendo livres os grupos que conferem hidrofiliidade. Observando a figura 3.5, verifica-se, ainda, que a presença de amido na formulação não altera significativamente o comportamento dos agentes tensoativos.

Os papéis tratados com PEI e THAM (FR5.x e FR6.x) apresentam energia de superfície ligeiramente inferior à do papel base e polaridade praticamente nula. Este resultado não era esperado, dado que ambos os compostos possuem grupos polares amina e, adicionalmente, no caso do THAM, grupos hidroxilo. Contudo, como foi já referido anteriormente, devido à baixa viscosidade apresentada pela formulação composta por THAM, este composto poderá não ter ficado retido na superfície do papel modificado, e por esta razão não são notórias alterações significativas dos parâmetros físico-químicos comparativamente ao papel base ou Branco. O poli-DADMAC é um polímero linear com elevada hidrofiliidade, resultante do grupo quaternário de amónio permanentemente carregado em cada unidade da cadeia (Holmberg, 1999; Zheng e Wang, 2010). Deste modo, a componente polar exibida pelos papéis FR4.x está concordante com a estrutura deste polímero. Contrariamente ao poli-DADMAC, a polietilenoimina possui uma estrutura ramificada (Holmberg, 1999). Possivelmente, esta é a razão pela qual o papel modificado com PEI não apresenta componente polar, pois os grupos amina poderão estabelecer ligações intramoleculares, não estando assim acessíveis à superfície.

### 3.3.4 - Análise de penetração dinâmica da água

O estudo das energias de superfície foi complementado com a análise de penetração dinâmica da água através dos papéis. As curvas de PDA, para um tempo de ensaio de 5 segundos, são apresentadas na figura 3.6.

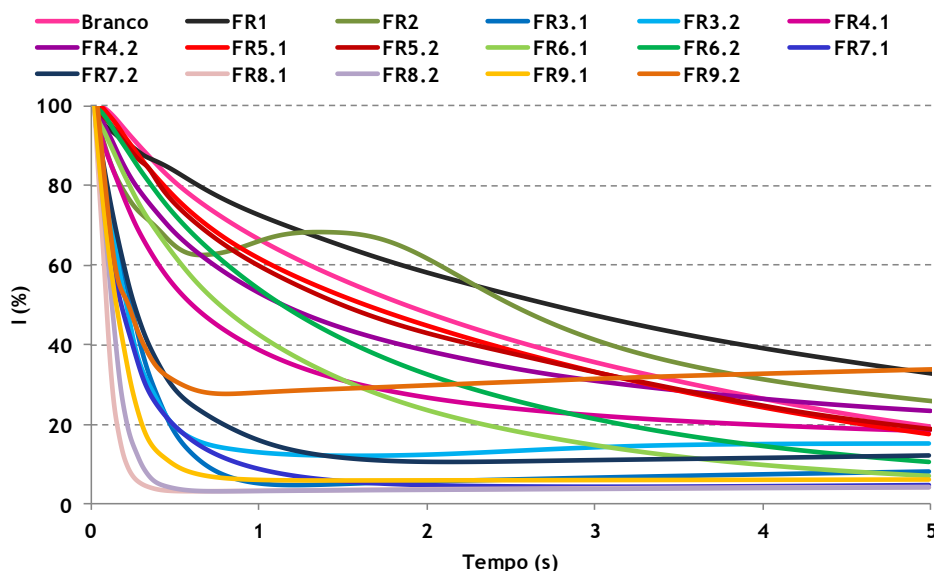


Figura 3.6- Curvas da penetração dinâmica da água nos diferentes papéis.

A partir destas curvas são obtidos o tempo de molhagem e a velocidade de penetração quando o sinal registado passa de 95% para 90% da intensidade máxima. Os resultados estão documentados na tabela 3.8, onde pode ser observado que os valores de vel95 são negativos, pois o declive da curva PDA é negativo, correspondendo os valores absolutos mais elevados a velocidades de penetração superiores.

Tabela 3.8 - Tempo de molhagem e da velocidade de penetração da água nos vários papéis.

Papel	Max (s)	vel95 (%/s)	Papel	Max (s)	vel95 (%/s)
Base	0,139	-25	FR5.2	0,039	-57
Branco	0,031	-51	FR6.1	0,031	-91
FR1	0,039	-33	FR6.2	0,031	-68
FR2	0,043	-167	FR7.1	0,031	-500
FR3.1	0,031	-313	FR7.2	0,031	-333
FR3.2	0,031	-333	FR8.1	—	—
FR4.1	0,031	-156	FR8.2	0,031	-500
FR4.2	0,035	-91	FR9.1	0,031	-455
FR5.1	0,051	-62	FR9.2	0,047	-385

O gráfico da figura 3.6 e os valores da tabela 3.8 mostram que o tempo de molhagem é aproximadamente zero para qualquer um dos papéis, indicando que a molhagem da superfície do papel é instantânea. Apesar da velocidade de penetração ser elevada para todos os papéis, é possível distinguir dois grupos; os papéis designados por FR3.x, FR7.x, FR8.x e FR9.x mostram velocidades de penetração ligeiramente superiores aos restantes. Deve salientar-se que, no caso do papel FR8.1, não foi possível determinar o valor da velocidade, pois a penetração da água ocorre instantaneamente. Os papéis que apresentam velocidade de penetração da água superior são os que possuem maior componente polar da energia de superfície (figura 3.5). No entanto, o papel tratado com amido (FR1) representa uma exceção, pois embora exiba componente polar significativa, é o que evidencia menor velocidade de penetração. Apesar de o amido ser um polímero hidrofílico, o facto de a quantidade depositada ser elevada, permite reduzir a porosidade com efeito visível na diminuição da permeabilidade ao ar (tabela 3.4), retardando assim a penetração da água na estrutura do papel. A curva PDA para o papel tratado com alginato de sódio (FR2) mostra a existência de alterações na estrutura do papel, muito provavelmente resultantes do seu intumescimento.

### 3.4 - Conclusões

No presente capítulo estudou-se a modificação química da superfície do papel resultante da aplicação de formulações constituídas por diferentes compostos químicos comerciais. Os resultados obtidos demonstraram que as propriedades químicas são as mais afetadas com os tratamentos realizados, enquanto que as propriedades estruturais, a topografia de superfície e as propriedades óticas sofrem apenas ligeiras variações. Estes resultados decorrem da baixa gramagem de formulação aplicada, a qual não é suficiente para cobrir total e uniformemente a superfície do papel. Os compostos utilizados permitiram obter papéis com características químicas diferenciadas, verificando-se a predominância da componente polar da energia de superfície em papéis modificados com SB3-14 (FR3.x), Tween<sup>®</sup> 40 (FR8.x) e CTAB (FR7.x), e a ausência de componente polar nos papéis tratados com alginato de sódio (FR2), PEI (FR5.x) e THAM (FR6.x). Os restantes papéis apresentaram um maior equilíbrio entre componente polar e componente dispersiva. A caracterização química por XPS permitiu aceder à quantidade relativa dos diferentes elementos presentes na superfície dos papéis, verificando-se que o carbono e o oxigénio são os elementos predominantes. Para além destes elementos, todos os papéis contêm azoto, inclusive o papel base, sendo a quantidade relativa dependente do facto de o composto químico usado no tratamento possuir ou não azoto na sua estrutura. Observou-se que o azoto detetado nos papéis modificados com SB3-14 (FR3.x), poli-DADMAC (FR4.x) e CTAB (FR7.x), resulta essencialmente de grupos funcionais que contêm azoto carregado positivamente.

Face ao exposto, pode concluir-se que esta fase do trabalho permitiu obter uma gama de papéis com características químicas diferenciadas, nos quais será avaliada a qualidade de impressão *inkjet* e que servirão de base ao estudo dos fenómenos de interação tinta/papel.

# Capítulo 4 - Efeito da modificação química da superfície do papel na qualidade de impressão *inkjet*

## 4.1 - Introdução

A qualidade de impressão é fortemente influenciada pelas propriedades estruturais e químicas da superfície do papel. O conhecimento da influência destas propriedades no desempenho dos papéis de impressão é de extrema importância com vista à melhoria contínua deste produto por parte da indústria, permitindo simultaneamente dar resposta às exigências colocadas pelos consumidores e garantir competitividade de mercado.

Neste capítulo é avaliada a qualidade de impressão *inkjet* dos papéis modificados e caracterizados no capítulo anterior. Esta avaliação é realizada através da medição de parâmetros de impressão como largura da linha, *raggedness*, *blur* e *inter color bleed*, ganho e circularidade dos pontos, densidade ótica de impressão, e área *gamut*. Para executar esta tarefa, os papéis são impressos com uma imagem teste, usando duas impressoras *inkjet* que utilizam tintas de cor de natureza distinta, o que permite avaliar o comportamento das tintas base corante e base pigmento. No final do capítulo serão estabelecidas relações entre as propriedades dos papéis modificados e os parâmetros técnicos de qualidade de impressão, recorrendo à análise de componentes principais (PCA).

## 4.2 - Materiais e métodos

### 4.2.1 - Impressão

Os papéis modificados foram impressos com uma imagem teste para avaliar a qualidade de impressão. Foram seleccionadas duas impressoras, ambas com tecnologia de impressão térmica, no entanto, utilizam tintas de natureza diferente. A impressora Lexmark X-8350 utiliza tintas de cor base corante (35-XL) e tinta preta base pigmento (34-XL), enquanto que a impressora HP Photosmart Pro B8850 usa todas as tintas pigmentadas (C9415A-C9417A e C9412A). Todos os papéis foram impressos no mesmo dia, utilizando os mesmos tinteiros e as mesmas configurações de impressão (papel comum e qualidade de impressão Melhor).

### 4.2.2 - Tensão superficial das tintas

A tensão superficial e as componentes polar e dispersiva das tintas foram determinadas pelo método da gota pendente, utilizando o equipamento OCAH 200 da DataPhysics Instruments. As componentes polar e dispersiva foram calculadas usando a aproximação de Owens, Wendt,

Rabel e Kaelbe, a partir da medição da tensão interfacial entre a gota de tinta e o líquido dispersivo. O líquido dispersivo utilizado foi o n-hexano (Pronalab, 95% pureza).

### 4.2.3 - Avaliação da qualidade de impressão

A avaliação da qualidade de impressão foi feita ao nível da cor (área *gamut* e densidades óticas de impressão) e também ao nível da qualidade da linha (largura, *blur*, *raggedness* e *inter color bleed*) e dos pontos (circularidade e ganho).

As medições relativas aos parâmetros de cor foram efetuadas no espectrofotómetro de reflexão AvaMouse nas seguintes condições: iluminante D65 (luz do dia com componente UV), observador 2°, geometria de medição 45°/0° e resposta espectral *Status I*. O *Status* define o conjunto de filtros utilizado nas medições da densidade ótica, pois as cores impressas apresentam diferentes refletâncias dependendo do comprimento de onda da luz incidente. Assim, para medir a densidade ótica de uma cor, deve usar-se um filtro da respetiva cor complementar. O ciano, magenta e amarelo absorvem a luz vermelha, verde e azul, respetivamente, sendo por isso usados filtros que transmitem a luz nestes comprimentos de onda. No caso do preto, este absorve a luz igualmente em todos os comprimentos de onda, podendo ser usada uma resposta espectral de banda larga. A densidade ótica de impressão é obtida pela diferença entre a densidade ótica da área impressa e a densidade ótica do papel. Neste trabalho, para além da densidade ótica do papel, foram também medidas as densidades óticas das áreas impressas a preto, ciano, magenta e amarelo em quatro localizações diferentes, para posteriormente calcular as densidades óticas de impressão destas quatro cores.

Os valores das coordenadas cromáticas  $a^*b^*$  do modelo de cor CIELAB, correspondentes às cores ciano, magenta, amarelo, vermelho, verde e azul, foram medidas em cada um dos papéis. A área do hexágono irregular resultante da representação geométrica dos valores  $a^*b^*$  para as seis cores, corresponde à área *gamut*. Os valores de área *gamut* apresentados resultam da média de quatro ensaios. Além da área *gamut*, calculou-se o *chroma* ou saturação das áreas impressas a ciano, magenta e amarelo, utilizando a seguinte equação (Pauler, 1998):

$$C_{ab} = (a^{*2} + b^{*2})^{0,5} \quad (4.1)$$

Relativamente aos parâmetros técnicos de qualidade de impressão da linha e dos pontos, os ensaios foram executados com o sistema de análise de imagem QEA PIAS-II. O *software* usado por este sistema, para a análise das imagens recolhidas e determinação dos diferentes parâmetros de qualidade de impressão da linha, baseia-se na norma ISO/IEC 13660 (2001). O princípio de medida dos vários parâmetros avaliados com o QEA PIAS-II encontra-se descrito no Anexo III.

No que concerne à qualidade da linha, determinaram-se na linha preta horizontal impressa com uma largura teórica de 350  $\mu\text{m}$ , os seguintes parâmetros: largura, *raggedness* e *blur*. A partir da largura da linha preta impressa em campo amarelo e vice-versa, calculou-se o *inter color bleed*. Neste caso, as linhas impressas em campo com cor têm uma largura teórica de 500  $\mu\text{m}$ . Os valores relativos aos parâmetros de qualidade da linha resultam da média de duas medições. A circularidade e o ganho foram avaliados nos pontos preto e a magenta, impressos com um diâmetro teórico de 400  $\mu\text{m}$ . O ganho do ponto corresponde à diferença percentual entre o diâmetro efetivamente medido e o diâmetro teórico. Os valores apresentados neste trabalho para os parâmetros de qualidade dos pontos correspondem à média de cinco medições de conjuntos de quatro pontos.

#### 4.2.4 - Análise de componentes principais

A aplicação da análise de componentes principais tem como objetivo identificar padrões de comportamento e tendências através da visualização de relações entre amostras, assim como entre os parâmetros estudados. Esta análise foi realizada com o *software* Unscrambler® 9.1. Foram realizados dois PCAs; num deles incluíram-se as propriedades intrínsecas dos papéis e os valores dos parâmetros técnicos de qualidade de impressão obtidos com a impressora Lexmark X-8350. No segundo, utilizaram-se as mesmas propriedades, tendo os papéis sido impressos na impressora HP Photosmart. O conjunto de papéis analisados é constituído pelos papéis modificados quimicamente, tendo sido excluídos os papéis designados por Base e Branco. As variáveis selecionadas relativamente às propriedades dos papéis foram as seguintes: porosidade aparente (Poros), permeabilidade ao ar (Perm ar), lisura Bekk (Bekk), parâmetros de rugosidade ( $R_a$ ,  $R_q$ ,  $R_p$  e  $R_v$ ), opacidade (Opac), brancura (Branc), parâmetros resultantes da caracterização química da superfície por XPS (O/C, C1, C2, C3 e C4), energia de superfície e respetivas componentes polar e dispersiva ( $E_{total}$ ,  $E_{disp}$  e  $E_{polar}$ ), ângulo de contacto formado pela água nos papéis modificados (AC W) e velocidade de penetração da água (vel95) determinada no ensaio PDA, tendo sido considerado o valor absoluto deste parâmetro para facilitar a interpretação dos resultados. A estas variáveis adicionaram-se as resultantes da avaliação da qualidade de impressão, nomeadamente, área *gamut* (AG), densidades de impressão do preto, ciano, magenta e amarelo (DI K, DI C, DI M e DI Y, respetivamente), largura, *raggedness* e *blur* da linha preta (Larg, Rag e Blur), ICB, ganho e circularidade dos pontos preto e magenta (Gan K, Circ K, Gan M, Circ M). Antes de proceder à realização dos PCAs, as variáveis foram centradas relativamente à média, isto é, o valor médio de cada variável é calculado e subtraído ao valor inicial. Em seguida, procedeu-se à normalização relativamente ao desvio padrão, de modo a dar igual importância às variáveis, uma vez que são expressas em unidades diferentes e apresentam gamas de valores absolutos substancialmente diferentes.

## 4.3 - Resultados e discussão

### 4.3.1 - Caracterização das tintas

A tensão superficial das tintas é uma das propriedades importantes na interação da tinta com o papel, pois controla o processo de absorção e de espalhamento, contribuindo assim para a qualidade da imagem impressa. A tabela 4.1 mostra que as tintas pretas possuem maior tensão superficial do que as tintas de cor. Relativamente às tintas de cor, os valores de tensão superficial são semelhantes entre si, mas diferentes entre impressoras. As tintas da impressora Lexmark possuem tensão superficial superior às correspondentes na impressora HP Photosmart. Em termos de componentes, as tintas pretas têm componente polar superior às de cor, sendo a tinta preta da Lexmark a que tem maior peso da componente polar enquanto as tintas de cor de ambas as impressoras têm polaridade semelhante. De referir que não foi possível determinar a tensão interfacial e, conseqüentemente, as componentes da tensão superficial da tinta amarela da Lexmark, devido à impossibilidade de visualização da gota pelo sistema de medida.

Tabela 4.1 - Tensão superficial e respetivas componentes dispersiva e polar das tintas utilizadas pelas impressoras Lexmark X-8350 e HP Photosmart B8850.

Impressora	Tinta	Tensão sup. (mN/m)	C. dispersiva (mN/m)	C. polar (mN/m)
Lexmark X-8350	K	45,6 ± 0,31	27,8 ± 0,62	17,8 ± 0,69
	C	31,7 ± 0,12	28,2 ± 0,24	3,5 ± 0,27
	M	31,8 ± 0,32	29,1 ± 0,58	2,7 ± 0,66
	Y	31,1 ± 0,13	—	—
HP Photosmart B8850	K	36,8 ± 0,34	28,2 ± 0,46	8,6 ± 0,57
	C	23,1 ± 0,19	20,3 ± 0,20	2,8 ± 0,28
	M	24,7 ± 0,01	21,9 ± 0,06	2,8 ± 0,06
	Y	23,8 ± 0,15	20,9 ± 0,25	2,9 ± 0,29

### 4.3.2 - Avaliação da qualidade de impressão

A capacidade de reprodução de cor é um dos parâmetros mais importantes na avaliação da qualidade de impressão, pois este parâmetro é o que mais contribui para a qualidade de impressão percebida pelos consumidores. Nas figuras 4.1 e 4.2, estão representados os valores de área *gamut* e das densidades óticas de impressão do preto, ciano, magenta e amarelo para os diferentes papéis impressos, respetivamente, nas impressoras Lexmark X-8350 e HP Photosmart B8850 (valores apresentados nas tabelas IV.1 e IV.2 do Anexo IV).

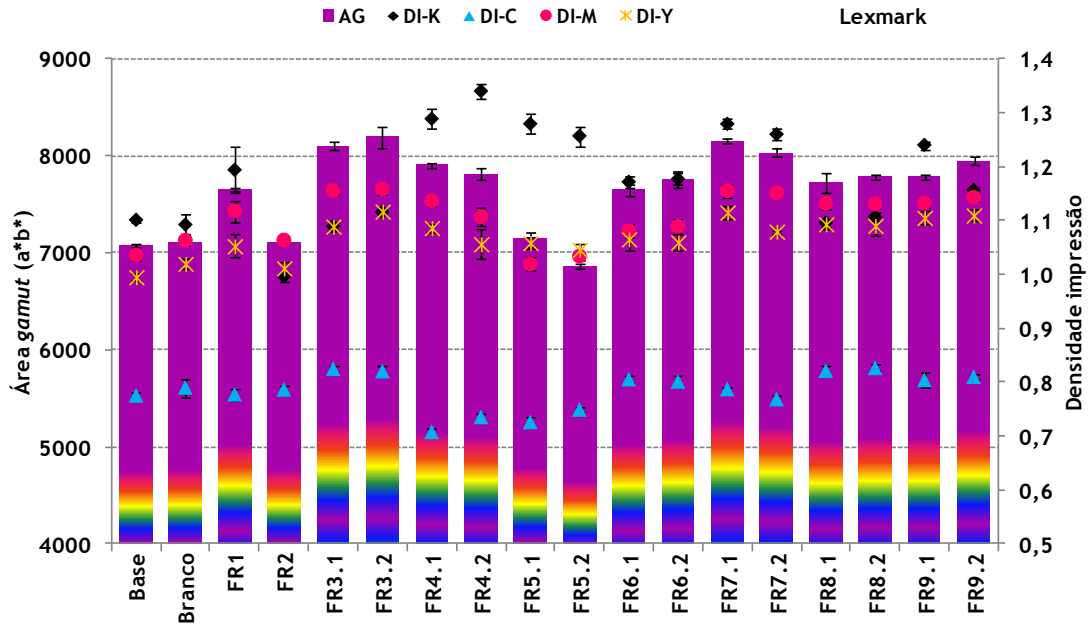


Figura 4.1 - Área *gamut* e densidades óticas de impressão do preto (K), ciano (C), magenta (M) e amarelo (Y) dos papéis impressos na impressora Lexmark X-8350.

Da análise da figura 4.1, observa-se que os papéis modificados com alginato (FR2) e com PEI (FR5.x), apresentam os piores resultados ao nível da área *gamut* e densidades óticas de impressão das cores. Contudo, estes dois papéis têm comportamento distinto relativamente à densidade ótica do preto, pois o papel tratado com alginato de sódio é o que apresenta pior desempenho enquanto os papéis tratados com PEI pertencem ao grupo dos que apresentam densidade ótica de impressão do preto superior. Deste grupo, constam ainda os papéis modificados com poli-DADMAC (FR4.x), CTAB (FR7.x), Brij® S100 (FR9.1) e amido (FR1). Os valores de densidade ótica do ciano obtidos com esta impressora são claramente inferiores aos obtidos para o magenta e para o amarelo, os quais são semelhantes entre si. Em geral, a densidade de impressão do preto é superior à das cores, excetuando-se o caso dos papéis modificados com alginato, SB3-14 (FR3.x), Tween® 40 (FR8.x) e Brij® S100/amido (FR9.2). Verifica-se também que não existem diferenças significativas entre os papéis modificados com as formulações que não contêm amido e as que contêm. Pode dizer-se que os papéis FR4.x e FR7.x são os que revelam melhor desempenho quando impressos nesta impressora, pois apresentam um maior equilíbrio entre a área *gamut* e a densidade de impressão do preto.

Relativamente aos resultados dos parâmetros de cor obtidos com a impressora HP Photosmart B8850 (figura 4.2), verificam-se grandes discrepâncias entre os papéis ao nível da área *gamut*. A modificação da superfície do papel com amido (FR1), alginato de sódio (FR2), SB3-14 (FR3.x), Tween® 40 (FR8.x) e Brij® S100/amido (FR9.2), origina valores de área *gamut* inferiores aos do papel base. Em oposição a estes resultados, o tratamento com poli-DADMAC (FR4.x), PEI (FR5.x), CTAB (FR7.x) e Brij® S100 (FR9.1) melhora a capacidade de reprodução de cor face ao papel base. Relativamente à densidade ótica de impressão, existe uma

tendência clara em todos os papéis para os valores diminuírem de acordo com a seguinte sequência: preto > amarelo > magenta > ciano. De salientar que, os papéis que oferecem melhor desempenho em termos de área *gamut* são os mesmos que apresentam valores superiores para a densidade de impressão do preto.

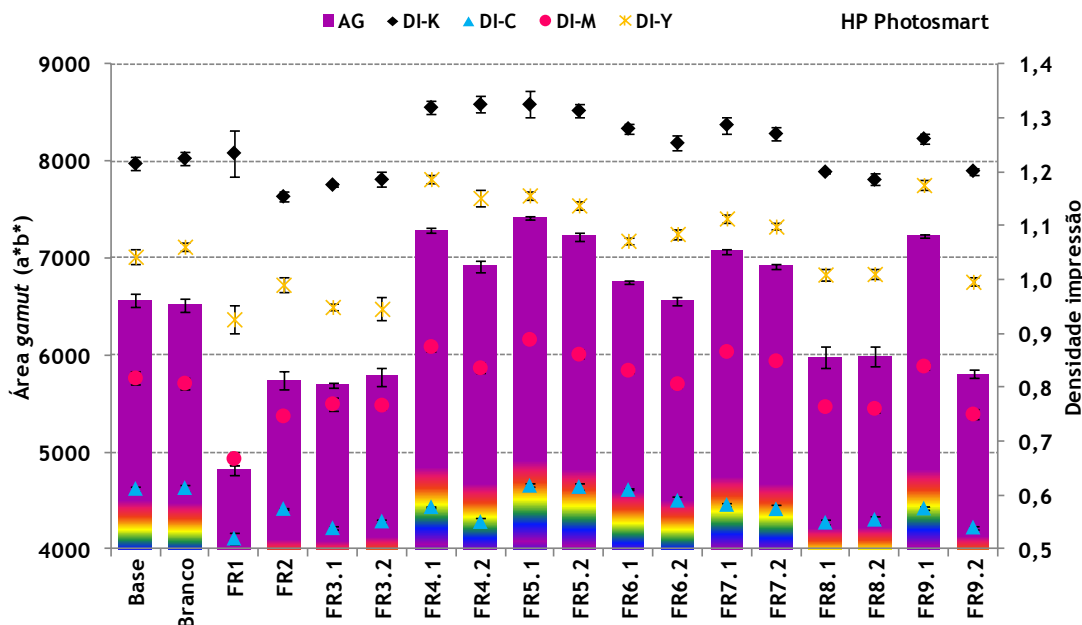


Figura 4.2 - Área *gamut* e densidades óticas de impressão do preto (K), ciano (C), magenta (M) e amarelo (Y) dos papéis impressos na impressora HP Photosmart B8850.

A figura 4.3 mostra a diferença de comportamento das impressoras relativamente às relações estabelecidas entre área *gamut* e densidades óticas de impressão. Em geral, no caso da impressora HP Photosmart, existe uma relação direta entre a área *gamut* e a densidade ótica de impressão para todas as cores, enquanto que, para a impressora Lexmark, esta relação só se verifica para o magenta e amarelo. Pode, no entanto, dizer-se, que no caso da impressora HP Photosmart, a correlação encontrada é moderada para o ciano e preto, concluindo-se assim que as densidades óticas de impressão do amarelo e do magenta obtidas com ambas as impressoras predizem a área *gamut*. De referir que o preto não é tido em conta no cálculo da área *gamut*. Contudo, a relação linear entre a área *gamut* e a densidade de impressão do preto, obtida com a impressora HP Photosmart, corresponde a uma situação ideal, pois significa que um papel permite obter simultaneamente elevada capacidade de reprodução de cor e elevada densidade ótica de impressão do preto.

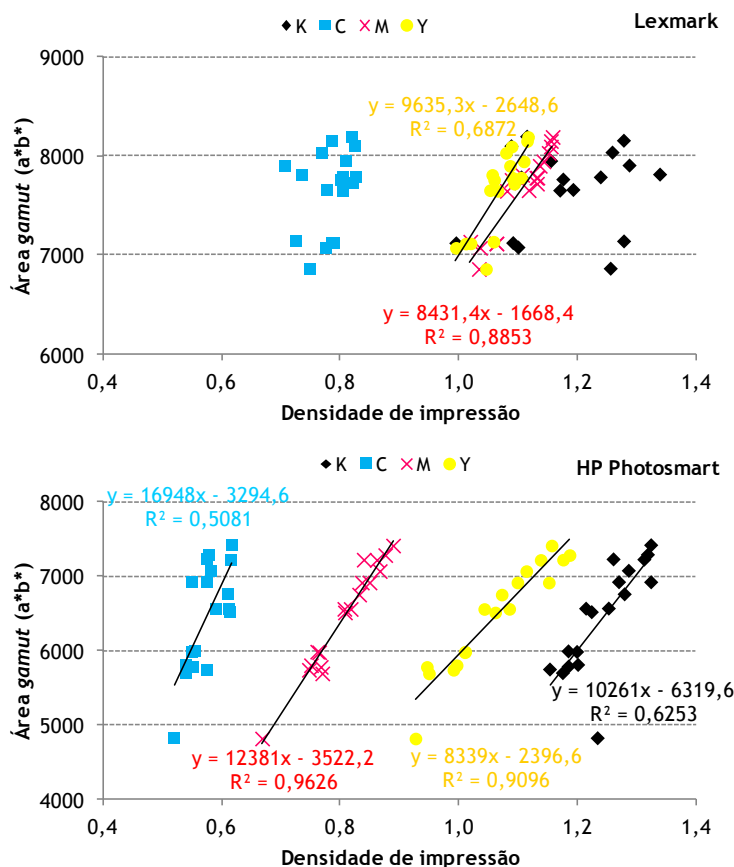


Figura 4.3- Relações entre área *gamut* e densidades óticas de impressão para a impressora Lexmark X-8350 (imagem topo) e para a impressora HP Photosmart B8850 (imagem inferior).

A figura 4.3, mostra claramente a diferença de desempenho das impressoras em termos de densidades óticas de impressão e também de área *gamut*, pois as escalas usadas para representar estes parâmetros são distintas. Em geral, a impressora Lexmark origina maior capacidade de reprodução de cor e valores de densidade ótica de impressão mais elevados, comparativamente à impressora HP Photosmart. Exceções a este comportamento verificam-se para a densidade de impressão do amarelo, com resultados semelhantes em ambas as impressoras, e para a densidade de impressão do preto, onde algumas amostras apresentam valores inferiores quando impressos na impressora Lexmark. A diferença de comportamento das impressoras face à área *gamut* e às densidades óticas de impressão poderá ser atribuída à distinta natureza da substância que confere cor. Na impressora HP Photosmart, todas as tintas são base pigmento, ao contrário da impressora Lexmark onde apenas a tinta preta é base pigmento e as restantes são base corante. Geralmente, as tintas base corante originam qualidade de cor superior comparativamente às tintas base pigmento (Zhmud, 2003). Contudo, os corantes, pelo facto de se encontrarem solubilizados, tendem a penetrar na estrutura do papel juntamente com o veículo, tornando a tinta menos eficiente. A área *gamut* depende da saturação, e esta, por sua vez, depende da pureza da luz refletida. Corantes com uma banda de absorção estreita e simétrica apresentam maior saturação. Contrariamente aos pigmentos que são agregados de centenas ou milhares de moléculas, os corantes são formados

por moléculas individuais e por isso apresentam uma banda de absorção estreita no espectro do visível (Vogt, 2001). Na figura 4.4, encontram-se os valores de saturação das áreas impressas a ciano, magenta e amarelo, obtidos com as duas impressoras. Um menor valor de saturação indica que a cor é mais esbatida. Verifica-se que, a impressora Lexmark origina impressões do ciano e magenta mais intensas, enquanto a saturação do amarelo é geralmente superior quando impresso com a impressora HP Photosmart.

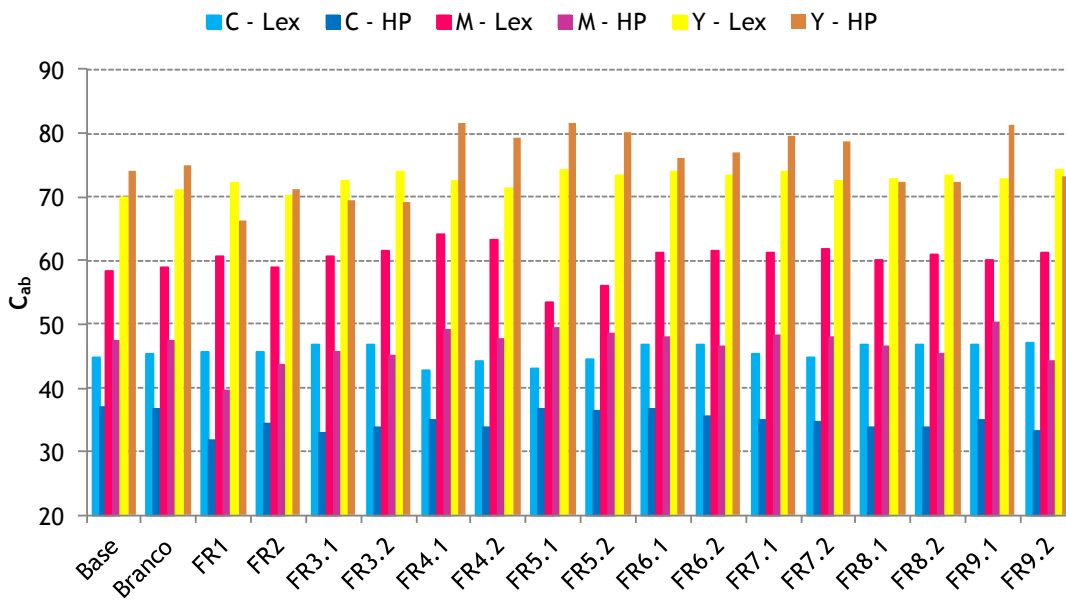


Figura 4.4 - Saturação das áreas impressas a ciano, magenta e amarelo, utilizando as impressoras Lexmark X-8350 e HP Photosmart B8850.

A imagem de impressão utilizada para avaliar a qualidade de impressão dos vários papéis com as duas impressoras, foi definida recorrendo a *software* gráfico, onde a área impressa a ciano, magenta e amarelo é composta por 100% de cada uma destas cores. Como pode ser observado na figura 4.5, a impressora Lexmark produz uma impressão sólida pura do magenta e do ciano, enquanto que a impressora HP Photosmart origina impressões do magenta e do ciano incorporadas com azul e amarelo, respetivamente. Para além da natureza distinta das tintas, já referida anteriormente, esta circunstância pode igualmente ser responsável pela menor saturação do ciano e do magenta, obtida com a impressora HP Photosmart. Relativamente ao amarelo, ambas as impressoras produzem impressões sólidas.

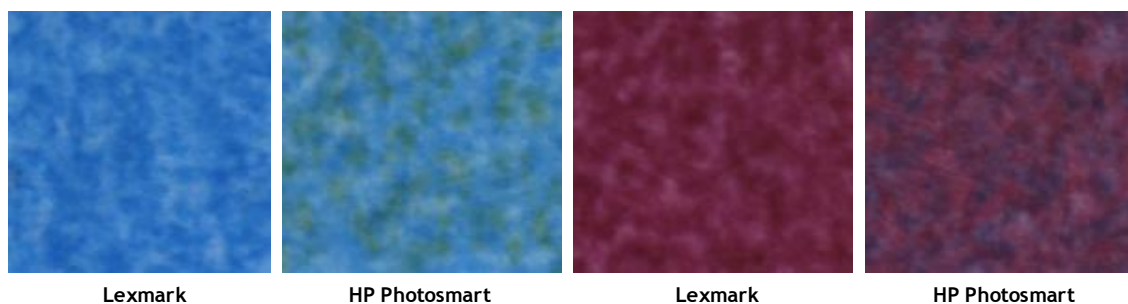


Figura 4.5 - Imagem ampliada da impressão do ciano e do magenta (100%) no mesmo papel, utilizando as impressoras Lexmark X-8350 e HP Photosmart B8850.

A densidade ótica de impressão depende da quantidade de luz absorvida; quanto maior a quantidade de tinta à superfície, mais luz é absorvida, logo maior será a densidade ótica medida. A retenção da tinta à superfície depende das características da tinta e também do papel. A figura 4.6 ilustra os resultados da densidade ótica de impressão do preto, obtidos para os diferentes papéis impressos nas duas impressoras.

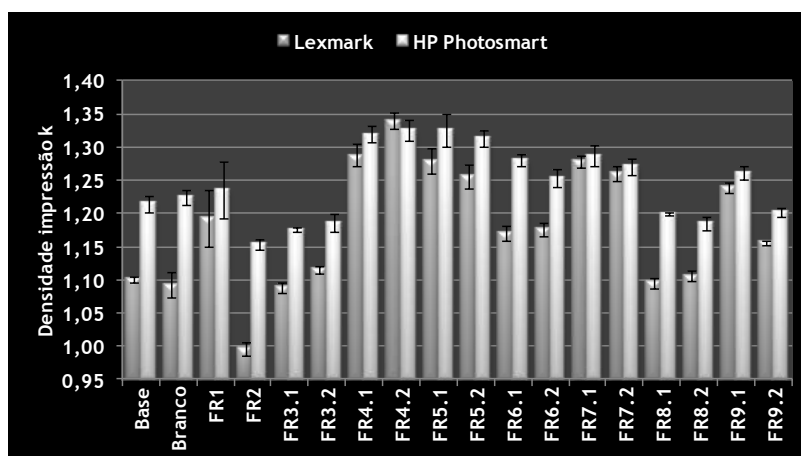


Figura 4.6 - Densidade ótica de impressão do preto nos diferentes papéis impressos nas impressoras Lexmark X-8350 e HP Photosmart B8850.

Da observação desta figura, ressalta o facto de as densidades óticas de impressão do preto obtidas com a impressora HP Photosmart serem superiores às resultantes da impressão com a Lexmark, com exceção do papel FR4.2. As tintas pretas de ambas as impressoras são base pigmento, e apesar de algumas discrepâncias serem visíveis, em termos gerais, pode dizer-se que os papéis que oferecem os melhores e os piores desempenhos são coincidentes para ambas as impressoras. Os papéis modificados com poli-DADMAC (FR4.x), PEI (FR5.x) e CTAB (FR7.x) apresentam elevados valores de densidade de impressão, enquanto no extremo oposto encontram-se os papéis modificados com alginato de sódio (FR2), SB3-14 (FR3.x) e Tween® 40 (FR8.x). Estes últimos papéis, com exceção do FR2, possuem elevada energia de superfície e simultaneamente elevada componente polar. Este resultado parece indicar que uma superfície extremamente hidrofílica é prejudicial à densidade ótica de impressão do preto, pois, para além da tinta poder ser absorvida rapidamente, também o espalhamento da mesma

na superfície do papel será maior, o que origina uma menor quantidade de tinta na superfície do papel.

À semelhança do que acontece com a densidade ótica de impressão, também a capacidade de reprodução de cor depende das tintas utilizadas pela impressora e do papel usado na impressão. A figura 4.7 mostra os valores de área *gamut* obtidos para os vários papéis impressos nas impressoras Lexmark e HP Photosmart.

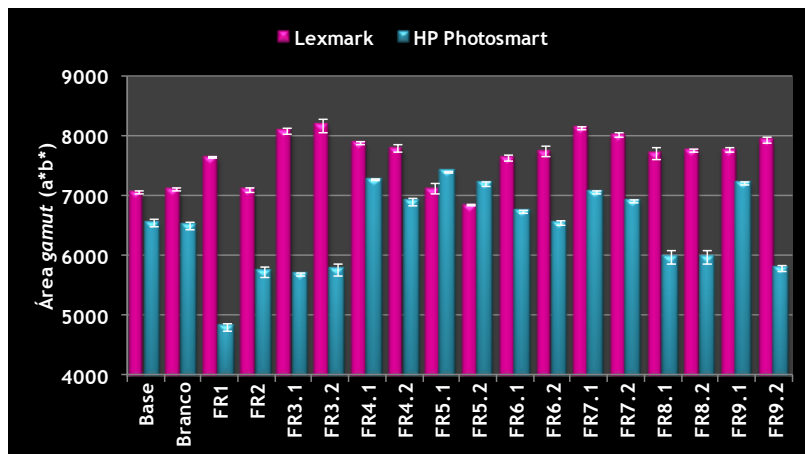


Figura 4.7 - Área *gamut* dos vários papéis impressos nas impressoras Lexmark X-8350 e HP Photosmart B8850.

Contrariamente ao que sucede com as densidades óticas de impressão, na área *gamut*, a seriação dos papéis em termos de desempenho é diferente quando se utiliza uma ou outra impressora. A razão para esta divergência prende-se com a natureza distinta da substância que confere cor; corante no caso da impressora Lexmark e pigmento no caso da impressora HP Photosmart. Os mecanismos de fixação são diferentes num e noutro caso. Por outro lado, a aparência das tintas base corante pode variar nos diferentes substratos devido a diferenças no pH da superfície, porosidade superficial e interna, presença de carga iónica à superfície e características hidrofílicas (Ryu *et al.*, 1999). Papéis como FR3.x, FR4.x e FR7.x, são exemplos evidentes dos diferentes mecanismos de interação entre o papel e as tintas base corante ou base pigmento. No caso das tintas base corante, parece ser particularmente relevante a carga iónica da superfície do papel, pois, os papéis atrás referidos, apesar de serem bastante diferentes em termos de energia de superfície e componente polar, possuem grupos amina carregados positivamente, e originam elevada capacidade de reprodução de cor quando impressos na impressora Lexmark. Já a impressão dos mesmos papéis na impressora HP Photosmart origina áreas *gamut* díspares. O baixo valor de área *gamut* apresentado pelos papéis FR3.x, indica que a hidrofiliabilidade responsável pela absorção e espalhamento, controla a capacidade de reprodução nas impressoras que utilizam tintas base pigmento. No entanto, a modificação apenas com amido e com alginato de sódio, conduz a resultados discordantes das tendências gerais. No caso do tratamento com amido (FR1), tem-se a percepção de que a cor das áreas impressas, em ambas as impressoras, não é uniforme (exemplo na figura 4.8), o que

indicia a existência de diferenças na absorção da tinta, isto é, existem zonas onde a tinta fica mais à superfície e zonas onde a tinta penetra mais na estrutura do papel. Este efeito é apenas observado no papel modificado com amido e será provavelmente resultado da combinação entre a hidrofiliabilidade deste polímero e a presumível penetração do amido na estrutura do papel, conduzindo à absorção da tinta nos locais onde o amido penetrou no interior do papel. Este resultado é mais notório na impressão realizada com a impressora HP Photosmart, pois as tintas usadas por esta impressora possuem menor tensão superficial do que as tintas da Lexmark, logo a absorção será mais significativa.

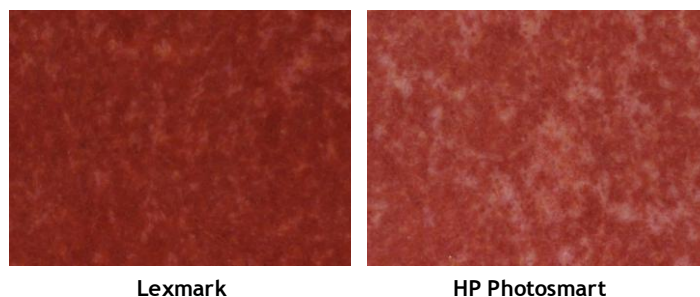


Figura 4.8 - Imagem ampliada da impressão do vermelho no papel modificado com amido, usando as impressoras Lexmark X-8350 e HP Photosmart B8850.

Quanto ao tratamento do papel com alginato de sódio, verificou-se através do ensaio de penetração dinâmica de água que existem alterações na estrutura do papel modificado resultantes do intumescimento do alginato. Este fenómeno poderá ocorrer durante a impressão devido à difusão do veículo da tinta, arrastando consigo o corante ou o pigmento. Deste modo, obtém-se baixa capacidade de reprodução de cor e reduzida densidade ótica de impressão do preto com ambas as impressoras.

Na figura 4.7, observa-se também que a única exceção à superioridade da impressora Lexmark em termos de área *gamut*, se verifica para o papel tratado com PEI (FR5.x). Este papel destacou-se dos restantes por apresentar brancura inferior (tabela 3.6). Relativamente ao efeito da brancura na capacidade de reprodução de cor, os estudos realizados conduziram a conclusões divergentes. Chovancova-Lovell e Fleming (2009) não encontraram uma correlação clara entre as propriedades óticas do substrato (brancura e opacidade) e a gama de cores que esse substrato é capaz de reproduzir. Também Perales *et al.* (2008) não observou qualquer relação entre a brancura ISO e o volume *gamut*. Em oposição a estes resultados, Wu *et al.* (2007) verificou que papéis com elevada brancura originam volume *gamut* superior. Segundo Oittinen e Saarelma (1998), as cores impressas são menos saturadas em papéis com baixa brancura.

No presente estudo, os resultados obtidos para a área *gamut* do papel FR5.x, sugerem que uma redução da brancura contribui negativamente para a capacidade de reprodução de cor, sendo este efeito mais visível na impressão com tintas base corante. Provavelmente, a tinta

base corante é mais transparente que a tinta base pigmento, logo, a cor do substrato é mais perceptível através da impressão com tinta base corante. Há ainda a referir que, ao contrário da densidade ótica de impressão cujo valor é expresso tendo em conta a densidade do papel, no caso das coordenadas cromáticas não existe normalização relativamente ao papel, verificando-se assim a influência do substrato na cor impressa (Oittinen e Saarelma, 1998).

A avaliação da qualidade de impressão, para além dos parâmetros relativos à cor, engloba também a medição dos parâmetros relativos à qualidade das linhas e dos pontos impressos, pois estes parâmetros dão informação acerca da definição, largura de traço e irregularidade do contorno, características importantes quer na impressão de texto quer de figuras. No que concerne aos parâmetros de qualidade das linhas, os resultados da largura da linha, *raggedness*, *blur* e *inter color bleed* para os diferentes papéis impressos em ambas as impressoras estão representados na figura 4.9, encontrando-se os respetivos valores nas tabelas IV.3 e IV.4 do Anexo IV.

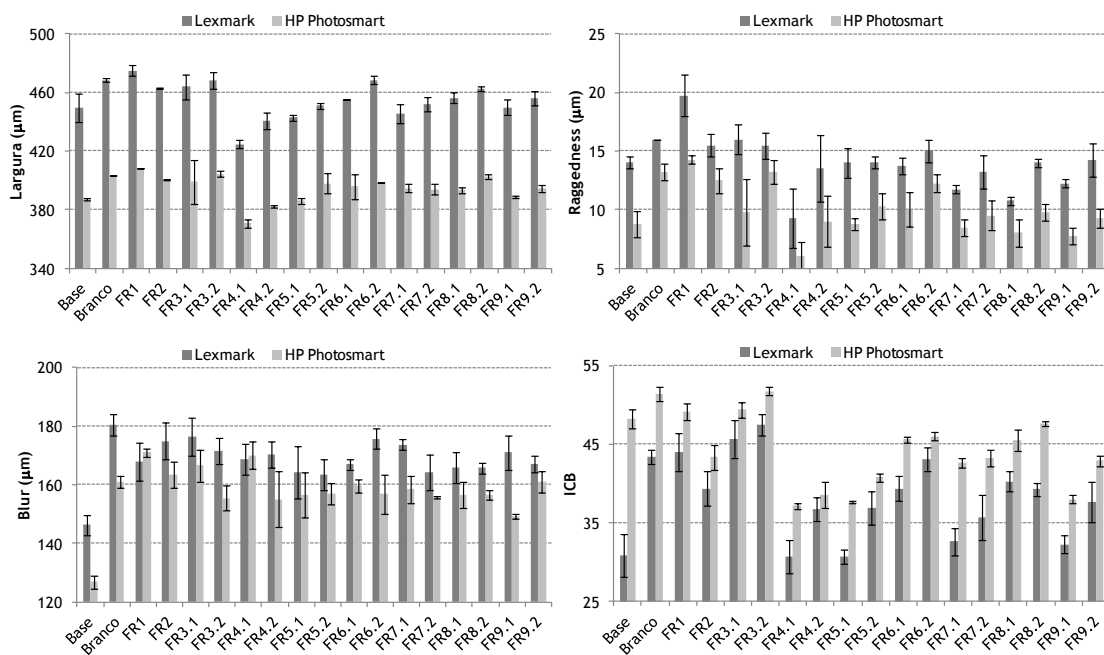


Figura 4.9 - Gráficos relativos aos parâmetros de avaliação da qualidade das linhas nos vários papéis impressos nas impressoras Lexmark X-8350 e HP Photosmart B8850.

Analisando a figura 4.9, são notórias as diferenças existentes entre as duas impressoras, registando-se uma consistente superioridade no desempenho da impressora HP Photosmart no caso da impressão da linha preta sobre o papel, pois valores mais baixos de largura, *raggedness* e *blur* correspondem a uma melhor qualidade de impressão. Verifica-se precisamente o contrário relativamente ao *inter color bleed*, pois a impressora HP Photosmart regista valores superiores aos obtidos com a impressora Lexmark, correspondendo assim a uma maior mistura entre cores adjacentes quando a impressão é realizada com a HP Photosmart, o que é prejudicial para a qualidade de impressão. Esta divergência de

comportamento das impressoras deve-se essencialmente ao modo de operação das mesmas, nomeadamente resolução, deposição e tamanho das gotas de tinta, assim como, às diferenças das tintas usadas. Apesar das diferenças de comportamento entre as impressoras, em geral, o desempenho relativo dos vários papéis mantém-se. Relativamente à largura da linha preta, o papel FR4.1 destaca-se claramente, por apresentar o menor alargamento quando impresso em ambas as impressoras, enquanto o papel FR1 é o que origina maior largura de linha, embora esse valor seja apenas ligeiramente maior do que o da maior parte dos restantes papéis. A figura 4.10 ilustra as diferenças observadas na qualidade de impressão da linha preta nos papéis FR1 (imagens superiores) e FR4.1 (imagens inferiores), impressos com as impressoras Lexmark e HP Photosmart. Para além da largura, nesta figura, é também notória a maior irregularidade do contorno da linha no caso do papel FR1 comparativamente ao papel FR4.1. Como se pode observar na figura 4.9, no gráfico referente ao *raggedness*, estes papéis evidenciam-se por representarem os extremos relativamente a este parâmetro. O *raggedness* é um parâmetro relacionado com a difusão da tinta para longe do seu ponto inicial de deposição, devido a fenómenos de capilaridade. O papel FR1 possui simultaneamente componente polar significativa e uma estrutura fechada, favorecendo assim o espalhamento da tinta, o que justifica a largura de linha mais elevada e também o maior *raggedness*. Por sua vez, o papel FR4.1 possui baixa energia de superfície, o que dificulta o espalhamento da tinta, resultando em linhas com menor alargamento e contornos regulares. Por outro lado, verifica-se também que, em geral, elevada energia de superfície e componente polar favorecem quer a absorção, quer o espalhamento, tendo efeito prejudicial na largura da linha preta.

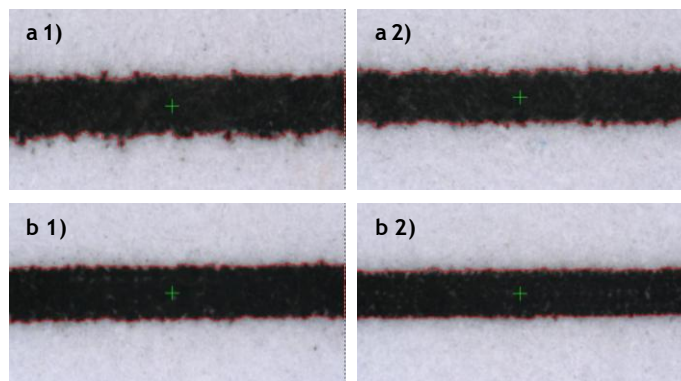


Figura 4.10 - Imagem da linha preta em campo branco (papel) para o papel FR1 (a) e FR4.1 (b), impressos nas impressoras Lexmark X-8350 (1) e HP Photosmart B8850 (2).

Quanto ao *blur*, verifica-se que a molhagem do papel tem um efeito determinante sobre este parâmetro, registando-se uma elevada diminuição da definição do contorno da linha face ao papel base (figura 4.9). Independentemente das modificações químicas do papel, não é possível atingir-se um valor de *blur* tão baixo quanto o do papel base. Este resultado sugere que a lisura, propriedade alterada durante a molhagem do papel, é decisiva na definição do contorno da linha. Ainda na figura 4.9, encontra-se o gráfico referente ao *inter color bleed*,

onde se observa que o papel base tem desempenho distinto nas duas impressoras; integra o grupo dos papéis com menor ICB quando impresso na impressora Lexmark e possui valor de ICB elevado quando impresso na HP Photosmart. No entanto, à parte desta exceção, os desempenhos dos restantes papéis nas duas impressoras são idênticos, registando-se menor mistura entre cores adjacentes nos papéis FR4.x, FR5.x, FR7.x e FR9.1, enquanto o oposto se verifica para os papéis Branco, FR1, FR2, FR3.x, FR6.x, FR8.x e FR9.2. O *inter color bleed* resulta da interação entre as tintas preta e amarela com o papel. A rápida absorção da tinta no papel previne a coalescência das gotas de tinta, mas, por outro lado, pode igualmente provocar maior espalhamento da mesma (Barker *et al.*, 1994).

Os resultados obtidos para o ganho dos pontos preto e magenta nos diferentes papéis impressos com as duas impressoras, encontram-se na figura 4.11 (valores na tabela IV.3 e IV.4 do Anexo IV). Tanto os pontos preto como os magenta foram impressos com o mesmo diâmetro teórico, cujo valor é de 400  $\mu\text{m}$ . Atendendo às escalas do gráfico, verifica-se que o ganho dos pontos pretos em ambas as impressoras é muito superior ao dos pontos magenta. Este resultado é devido ao facto de, em geral, as impressoras utilizarem um volume da gota de tinta preta superior ao da tinta de cor. Tendo em conta que um ponto é impresso com várias gotas de tinta, um maior volume da gota gera um diâmetro superior.

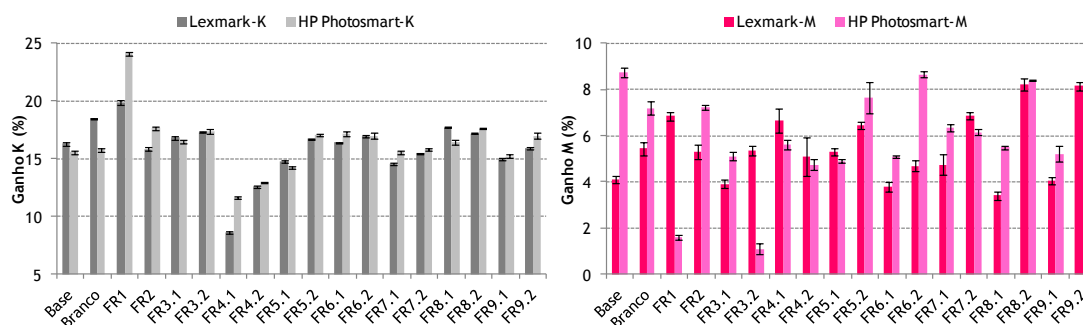


Figura 4.11 - Ganho dos pontos preto e magenta resultantes da impressão dos papéis nas impressoras Lexmark X-8350 e HP Photosmart B8850.

À semelhança do que acontece com os parâmetros de qualidade de impressão da linha preta, os papéis modificados com amido (FR1) e com poli-DADMAC (FR4.1) registam respetivamente, o pior e o melhor desempenho em termos de qualidade de impressão do ponto preto. No entanto, o mesmo não sucede com o ponto magenta, sendo difícil observar tendências entre os papéis, pois os resultados obtidos variam bastante consoante a impressora utilizada. As discrepâncias encontradas para o ganho dos pontos magenta devem-se, provavelmente, à maior irregularidade e pior definição do contorno dos pontos magenta comparativamente aos pontos pretos (figura 4.12), o que pode causar a incorreta medição do diâmetro do ponto impresso. Este mesmo problema poderá estar na origem da disparidade de valores obtidos para a circularidade do ponto magenta em cada um dos papéis, e que resulta num elevado desvio padrão, como se pode observar na figura 4.13. Relativamente à circularidade dos

pontos pretos, as diferenças entre os papéis não são significativas, pois estão dentro da gama de variação do desvio padrão. Pode, no entanto, verificar-se que a circularidade dos pontos magenta é maior que a dos pontos pretos, possivelmente devido à menor tensão superficial das tintas magenta comparativamente às tintas pretas, o que origina maior espalhamento da tinta magenta resultando em maior irregularidade do contorno do ponto.

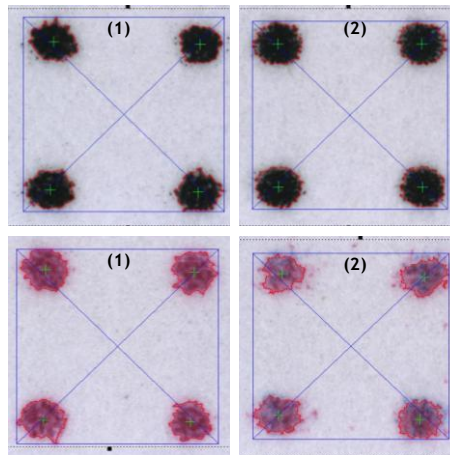


Figura 4.12 - Imagem da impressão dos pontos preto e magenta no papel FR4.1, utilizando as impressoras Lexmark X-8350 (1) e HP Photosmart B8850 (2).

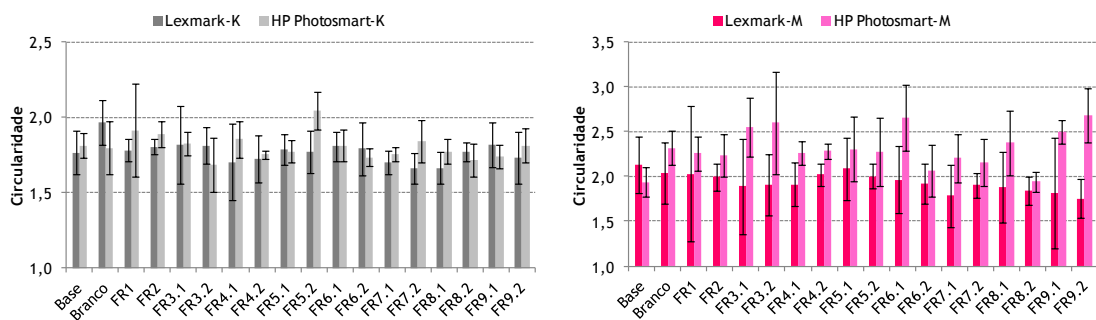


Figura 4.13 - Circularidade dos pontos preto e magenta resultantes da impressão dos vários papéis com as impressoras Lexmark X-8350 e HP Photosmart B8850.

### 4.3.3 - Influência das propriedades intrínsecas do papel na qualidade de impressão

Com o objetivo de avaliar a influência das propriedades estruturais, óticas e de superfície dos papéis modificados na qualidade de impressão, os resultados obtidos serão interpretados usando a análise de componentes principais. Esta análise será efetuada para cada uma das impressoras em separado. Após a realização da análise de componentes principais, para o sistema constituído pelas propriedades dos papéis e pelos parâmetros de qualidade de impressão obtidos com a impressora Lexmark, verificou-se que as variáveis Perm ar, Poros,  $R_v$ ,  $R_p$ , O/C, C1, C2, Opac, Branc, Circ K, Ganho M e Blur, explicam menos de 50% da

variabilidade do sistema, pelo que foram excluídas na construção do PCA apresentado na figura 4.14. A análise de componentes principais efetuada para este sistema, permitiu obter três componentes principais (PCs), os quais explicam 81% da variabilidade dos resultados. Somente os dois primeiros PCs serão objeto de análise pormenorizada, pelo facto de explicarem 41% e 30% da variabilidade do sistema, encontrando-se representados na figura 4.14.

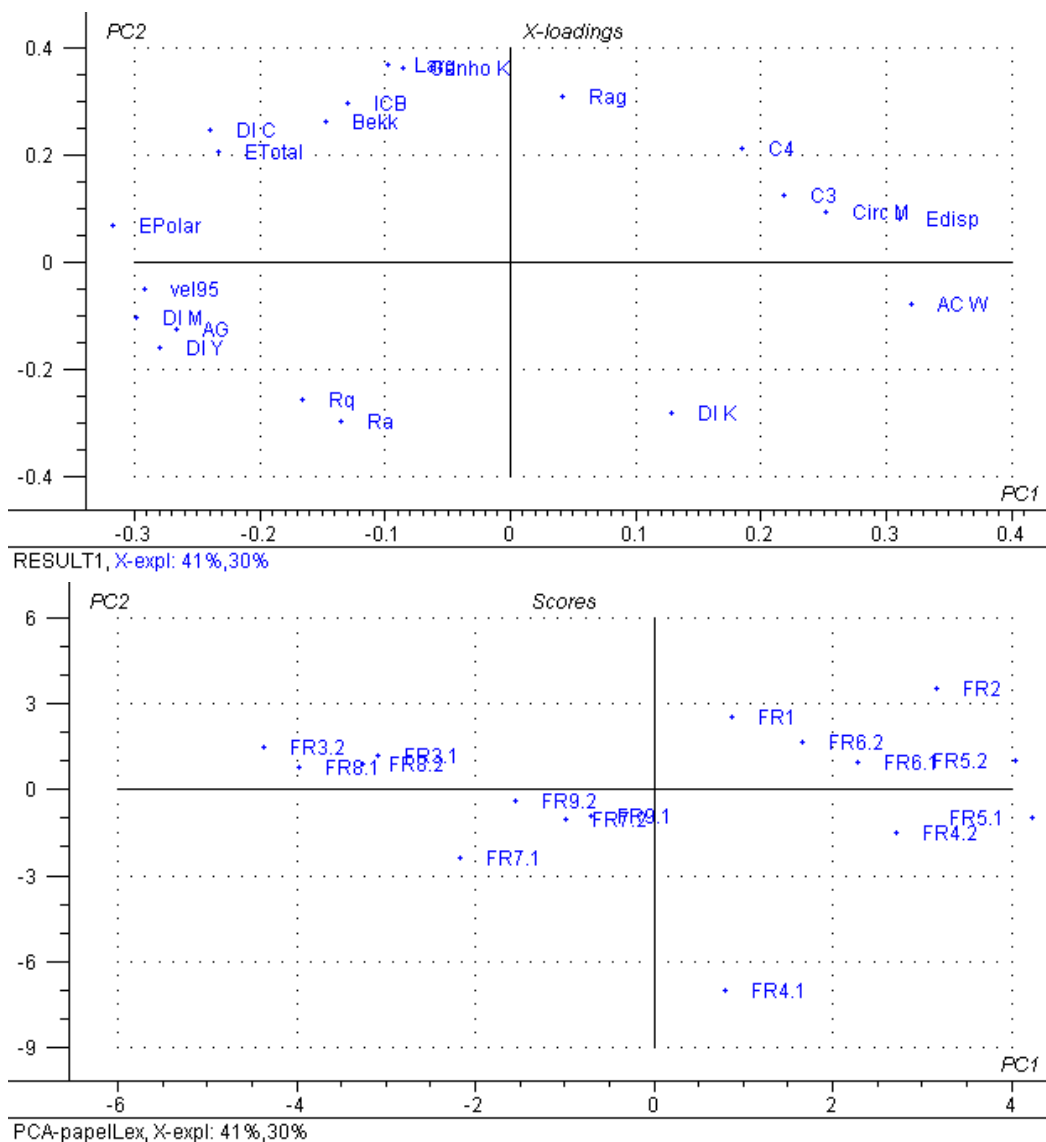


Figura 4.14 - Diagrama das variáveis (em cima) e das amostras (em baixo) no plano PC1-PC2, resultante do sistema constituído pelas propriedades dos papéis e pelos parâmetros de qualidade de impressão obtidos com a impressora Lexmark X-8350.

No diagrama relativo às variáveis (gráfico *loadings*), verifica-se que estas se agrupam, o que expressa a existência de fortes relações entre elas, pois a proximidade de posições indica que as variáveis se correlacionam fortemente entre si. Isto significa que as variáveis agrupadas apresentam a mesma tendência, isto é, quando o valor numérico de uma variável aumenta ou diminui, o valor das outras variáveis do mesmo grupo tem tendência a variar da mesma forma. Assim, no gráfico *loadings*, podemos observar os seguintes grupos: largura da linha e

ganho do ponto preto; *inter color bleed* e lisura Bekk; densidade de impressão do ciano e energia de superfície total; velocidade de penetração da água, densidades de impressão do magenta e do amarelo e área *gamut*; parâmetros de rugosidade ( $R_a$  e  $R_q$ ). De referir que, variáveis presentes no mesmo quadrante relacionam-se diretamente entre si, enquanto as variáveis posicionadas em quadrantes diagonalmente opostos relacionam-se inversamente. A densidade ótica de impressão do preto não se relaciona com a área *gamut* nem com as densidades óticas de impressão do magenta e do amarelo, mas relaciona-se inversamente com o ICB, largura da linha e ganho do ponto preto. Isto significa que papéis com valores elevados de densidade de impressão do preto apresentam menor largura de linha, ganho do ponto preto e ICB. Por sua vez, estes três últimos parâmetros estão relacionados diretamente com a energia de superfície do papel, verificando-se que papéis com elevada energia de superfície originam elevado ICB, Larg e Gan K. Valores elevados de energia de superfície do papel e lisura Bekk, originam baixa densidade de impressão do preto. As correlações encontradas parecem indicar que, um valor elevado de energia de superfície e maior lisura Bekk do papel promovem quer o espalhamento, quer a absorção da tinta preta, resultando num maior alargamento da linha e do ponto preto, e também num maior *inter color bleed*, com conseqüente diminuição da densidade de impressão do preto, pelo facto da espessura de tinta preta (pigmento) à superfície do papel ser inferior à de um papel onde a tinta permaneça à superfície sem ser absorvida, e limitada a uma área restrita, isto é, sem espalhar. Da análise da figura 4.14, conclui-se ainda, que, ao contrário do alargamento da linha e do ponto preto, e do ICB, os quais são influenciados pela macrorrugosidade<sup>19</sup>, o *raggedness* da linha preta é influenciado pelos parâmetros de microrrugosidade<sup>20</sup>, isto é,  $R_a$  e  $R_q$ , verificando-se que o aumento destes parâmetros melhora o *raggedness*. Como já tinha sido referido no início desta análise, a área *gamut* correlaciona-se fortemente com as densidades de impressão do amarelo e magenta, pois as suas localizações no diagrama são bastante próximas. Contudo, esta correlação não se verifica para o ciano, como já tinha sido documentado na figura 4.3. No entanto, a realização da análise de componentes principais permite relacionar diretamente a área *gamut*, as densidades de impressão do amarelo e magenta com a velocidade de penetração da água. Permite ainda verificar que papéis com maior componente dispersiva da energia de superfície originam menor capacidade de reprodução de cor. De salientar que, vel95 está relativamente próximo de EPolar, à semelhança do que acontece entre Edisp e AC W, o que significa que estas variáveis formam dois grupos, relacionando-se diretamente entre si dentro do mesmo grupo e inversamente com as variáveis que compõem o outro grupo. Os resultados obtidos para a área *gamut* e para as densidades de impressão do amarelo e magenta indicam que uma componente polar elevada tem um efeito positivo sobre estes parâmetros. Além disso, resulta numa melhoria da circularidade do ponto magenta. No entanto, deve ser referido que, alguns dos compostos

---

<sup>19</sup> Macrorrugosidade - rugosidade acedida pelo método Bekk.

<sup>20</sup> Microrrugosidade - rugosidade acedida pelo método de perfilometria ótica.

químicos utilizados na modificação da superfície do papel e que inclusivamente originam elevada polaridade, possuem carga catiónica. Contudo, a carga iónica dos papéis foi avaliada apenas qualitativamente, não tendo sido quantificada e por esta razão não foi tida em conta na realização do PCA. Assim, o efeito positivo da elevada componente polar sobre a capacidade de reprodução de cor poderá não ser devido apenas à componente polar propriamente dita, mas sim causado pela interação eletrostática entre o corante da tinta, geralmente aniónico, e a carga catiónica resultante do tratamento com os compostos que contêm grupos amina carregados positivamente.

Relativamente ao diagrama das amostras (gráfico *scores* na figura 4.14), a análise de componentes principais separa as amostras em três grupos: as amostras do lado esquerdo do diagrama designadas por FR3.1, FR3.2, FR8.1, FR8.2, FR7.1, FR7.2, FR9.1 e FR9.2; a amostra FR4.1; e as restantes amostras do lado direito do diagrama. Para além da análise individual do gráfico *loadings* e *scores*, a análise de componentes principais deve englobar o estudo simultâneo dos dois gráficos. A posição das variáveis no diagrama dos *loadings* tem correspondência ao posicionamento das amostras no diagrama dos *scores*. Amostras colocadas na mesma posição que uma determinada variável relativamente a um dado PC, possuem valores elevados para essa variável, enquanto amostras posicionadas no quadrante diagonalmente oposto à referida variável têm valores baixos. A análise conjunta dos dois diagramas da figura 4.14 permite verificar que a amostra FR4.1 diferencia-se das restantes por apresentar elevada densidade de impressão do preto, menor largura de linha, ganho do ponto preto e ICB, características que contribuem para uma melhor qualidade de impressão. Por outro lado, em termos de propriedades intrínsecas, esta amostra possui baixos valores de energia de superfície, componente polar e lisura Bekk. As amostras FR3.1, FR3.2, FR8.1, FR8.2, FR7.1, FR7.2, FR9.1 e FR9.2, possuem elevada componente polar da energia de superfície e elevada velocidade de penetração de água, salientando-se em termos de qualidade de impressão, os parâmetros relativos à cor, isto é, possuem área *gamut* e densidades de impressão do amarelo e do magenta elevadas. No entanto, dentro deste grupo, existem comportamentos diferenciados de algumas amostras relativamente a determinadas variáveis. As amostras FR3.x e FR8.x distinguem-se das FR7.x e FR9.x por possuírem elevada energia de superfície, reduzida densidade de impressão do preto e elevado ICB, Larg e Ganho K. Por sua vez, as amostras FR7.x e FR9.x apresentam baixos valores de *raggedness* e circularidade do ponto magenta. As restantes amostras agrupadas no lado direito do diagrama apresentam propriedades intermédias.

O PCA obtido para o sistema constituído pelas propriedades dos papéis modificados e pelos parâmetros resultantes da impressão com a impressora HP Photosmart, está representado na figura 4.15. À semelhança do sucedido na construção do PCA relativo aos parâmetros de impressão obtidos com a impressora Lexmark, também na presente análise de componentes principais foram desprezadas variáveis cujo grau de explicação para a variabilidade do

sistema é inferior a 50%. Estas variáveis foram Perm ar, Poros, Bekk,  $R_v$ ,  $R_p$ , C1, C2, C4, Opac, Branc, vel95, Circ K, Circ M, Ganho M e Blur. A análise permitiu obter dois PCs, os quais explicam 76% da variabilidade do sistema. No gráfico dos *loadings*, observa-se claramente a separação das variáveis relativas à qualidade de impressão em dois grupos distintos; de um lado as variáveis respeitantes à cor e de outro lado as variáveis referentes à qualidade das linhas e do ponto preto. Deste modo, conclui-se que a área *gamut* e as densidades óticas de impressão, inclusivamente a do preto, têm as mesmas tendências, apesar da variável DI C se encontrar um pouco mais distante das restantes. Este resultado já tinha sido observado na análise da figura 4.3, e mostra a diferença de comportamento entre tintas base pigmento e base corante, pois a densidade de impressão do preto obtida com a impressora Lexmark diferenciava-se da densidade de impressão do amarelo e do magenta. Da análise da figura 4.15, observa-se também, que em geral, os papéis com melhor desempenho ao nível da cor apresentam também melhor qualidade de impressão da linha e dos pontos. Em particular, papéis com maior densidade de impressão do preto exibem simultaneamente menor ICB, baixa largura de linha, *raggedness* e ganho do ponto preto. Do mesmo modo, maior densidade de impressão do amarelo corresponde a menor ICB. Em relação às propriedades dos papéis, a energia de superfície e a componente polar relacionam-se inversamente com a componente dispersiva e com o ângulo de contacto com água. Salienta-se o facto de, em geral, as propriedades de cor se relacionarem fracamente com os parâmetros físico-químicos do papel e com a molhabilidade. Verifica-se, no entanto, que a densidade de impressão do ciano é uma exceção, pois pode correlacionar-se diretamente com o ângulo de contacto formado pela água e inversamente com a energia de superfície e sua componente polar. Este resultado representa, uma vez mais, discordância face ao resultado obtido no PCA referente à impressão com a Lexmark, no qual se verificou que os parâmetros físico-químicos do papel influenciam determinantemente quer a capacidade de reprodução de cor quer as densidades de impressão. Ainda relativamente às propriedades dos papéis, os parâmetros  $R_a$  e  $R_q$ , os quais se correlacionam entre si, têm efeito sobre a largura e o *raggedness* da linha e sobre o ganho do ponto preto. Valores superiores de  $R_a$  e  $R_q$  contribuem para menor ganho do ponto preto, menor largura e maior regularidade do contorno da linha. Quanto ao gráfico dos *scores*, é possível diferenciar as amostras organizando-as em quatro grupos; as amostras FR1 e FR4.1 constituem cada uma delas, um grupo. As amostras FR3.1, FR3.2, FR8.1 e FR8.2 possuem propriedades similares formando um terceiro grupo, enquanto as restantes amostras possuem propriedades intermédias, formando o quarto grupo. Analisando conjuntamente os gráficos *loadings* e *scores* verifica-se que a amostra FR1 apresenta pior qualidade de impressão quer ao nível dos parâmetros de avaliação da qualidade de impressão da linha e do ponto preto, quer ao nível da capacidade de reprodução de cor e das densidades óticas de impressão. O desempenho da amostra FR4.1 é o oposto a esta, pois origina propriedades de cor elevadas e, simultaneamente, superior qualidade de impressão de linhas e pontos pretos. Por sua vez, o grupo constituído pelas amostras FR3.1, FR3.2, FR8.1 e FR8.2 destaca-se dos restantes, pelo facto de possuírem os maiores valores de energia de superfície e correspondente componente

polar, mostrando reduzida capacidade de reprodução de cor e densidades óticas de impressão.

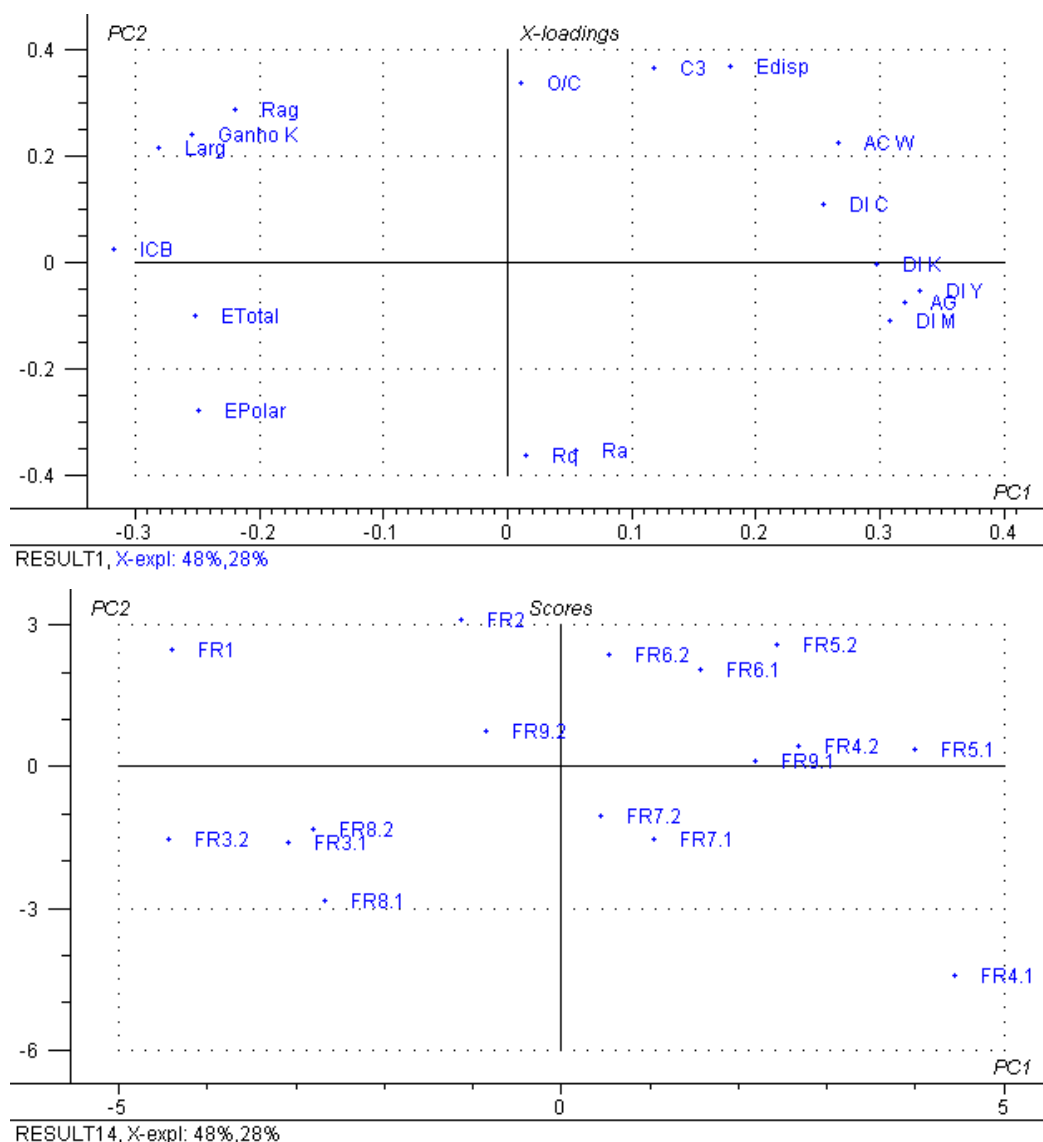


Figura 4.15 - Diagrama das variáveis (em cima) e das amostras (em baixo) no plano PC1-PC2, resultante do sistema constituído pelas propriedades dos papéis e pelos parâmetros de qualidade de impressão obtidos com a impressora HP Photosmart B8850.

Após a aplicação da análise de componentes principais aos dois sistemas papel/impressão Lexmark e papel/impressão HP Photosmart, constata-se, uma vez mais, que os mecanismos de fixação da tinta base corante e da tinta base pigmento são diferentes. Tal é visível mesmo quando se analisa apenas o PCA relativo à impressão com a Lexmark, pois a densidade de impressão do preto (base pigmento) não se correlaciona nem com as densidades de impressão do magenta e amarelo (base corante) nem com a área *gamut*. Por outro lado, os parâmetros que influenciam a densidade de impressão do preto (energia de superfície e lisura Bekk) são distintos dos que influenciam tanto a densidade de impressão do magenta e do amarelo, como

a área *gamut* (velocidade de penetração, componente polar e possivelmente o mais importante, a carga catiónica presente em alguns papéis). Relativamente aos parâmetros referentes à cor obtidos na impressão com a HP Photosmart, verifica-se uma forte correlação entre densidades de impressão do preto, magenta e amarelo com a área *gamut*, não sendo estes parâmetros tão afetados pelas propriedades físico-químicas dos papéis como no caso da impressão com a Lexmark. Observou-se que o *raggedness* da linha é afetado pela microrrugosidade em ambos os sistemas analisados, sendo esta propriedade também influente na largura da linha e no ganho do ponto preto no caso da impressão com a HP Photosmart. Para além disso, verificou-se também que papéis que exibem menor densidade de impressão do preto apresentam elevado ICB, largura da linha e ganho do ponto preto, independentemente da impressora utilizada. As semelhanças obtidas para estes parâmetros de qualidade de impressão, resulta do facto de ambas as tintas pretas serem base pigmento.

As correlações encontradas para o sistema composto pelos papéis e parâmetros de qualidade de impressão obtidos com a impressora Lexmark são, em geral, concordantes com os obtidos noutros estudos que empregam impressoras cujas tintas são da mesma natureza das usadas pela Lexmark, isto é, tintas de cor base corante e tinta preta pigmentada. Sousa (2008) concluiu que a densidade de impressão do preto é afetada negativamente pela elevada energia de superfície do papel. Por outro lado, papéis com elevada energia de superfície e maior lisura originam pior largura e *raggedness* da linha. Aparentemente, o maior espalhamento e/ou absorção da tinta preta num papel com elevada energia de superfície resulta numa diminuição da densidade de impressão do preto e maior alargamento da linha, sendo este resultado coincidente com o obtido no presente estudo relativamente à impressora Lexmark. No entanto, contrariamente ao obtido no estudo atual, no que concerne à área *gamut*, Sousa (2008) obteve fraca correlação com os parâmetros físico-químicos do papel. Esta divergência poderá dever-se à interferência da carga iónica presente em alguns papéis usados em ambos os estudos. Segundo Saraiva *et al.* (2010), a modificação da superfície do papel com polioxometalatos origina elevada polaridade, a qual permite uma rápida difusão do veículo da tinta (geralmente água) e, ao mesmo tempo, o corante da tinta é imobilizado devido à existência de grupos catiónicos na superfície do papel, o que contribui para uma elevada área *gamut*.

#### 4.4 - Conclusões

A avaliação do desempenho dos papéis modificados quimicamente relativamente à qualidade de impressão *inkjet* foi realizada utilizando duas impressoras, permitindo assim avaliar o comportamento das tintas base corante e base pigmento. As propriedades do papel que influenciam a capacidade de reprodução de cor e as densidades óticas de impressão, dependem da natureza da substância que confere cor (corante ou pigmento). Papéis com

elevada polaridade originam elevada área *gamut* quando impressos com uma impressora que utiliza tintas de cor base corante. Já no caso da impressão ser realizada com tintas base pigmento, não se verifica uma forte correlação entre estas propriedades, no entanto, a área *gamut* tende a ser menor em papéis com componente polar elevada. Contudo, os papéis com maior polaridade possuem também carga catiónica, daí que, o efeito positivo sobre a capacidade de reprodução de cor quando se utilizam tintas base corante, possa também ser resultante das interações eletrostáticas entre os grupos aniônicos da tinta e os grupos catiónicos presentes na superfície do papel, e não apenas devido à componente polar. Em relação à densidade de impressão das tintas base pigmento, uma baixa energia de superfície do papel parece ser particularmente benéfica. Conclui-se que, tanto na impressão com tintas base corante como na impressão com tintas pigmentadas, para se obter elevada qualidade ao nível da cor, é fundamental reter a substância que promove a cor. Esta retenção deve ser confinada, quer na espessura do papel (penetração), quer à superfície (espalhamento), de modo a obter-se uma elevada espessura de tinta. Contudo, o mecanismo pelo qual é efetivada a fixação do corante é diferente do mecanismo que permite reter o pigmento. O corante é fixado principalmente por interações iónicas, podendo também ocorrer ligações de hidrogénio e forças de van der Waals, enquanto o pigmento permanece na superfície devido à fraca interação entre a tinta e o papel resultante da baixa energia de superfície. Verificou-se também que, papéis com elevada densidade de impressão do preto tendem a apresentar menor largura de linha, ICB e ganho do ponto preto. Este resultado corrobora a importância da limitação do espalhamento da tinta preta de modo a formar uma camada de tinta espessa, o que origina elevada densidade de impressão. Uma determinada microrrugosidade do papel parece ser benéfica para evitar o espalhamento da tinta preta, resultando em menor *raggedness* e, no caso da impressão com a HP Photosmart, previne ainda o alargamento da linha e ganho do ponto preto.

Relativamente à área *gamut*, verificou-se ainda que a baixa brancura do papel influencia negativamente este parâmetro de cor, principalmente quando a impressão é realizada com tintas base corante.

De todos os papéis analisados, o papel modificado com poli-DADMAC (FR4.1) é o que origina impressões com qualidade superior em ambas as impressoras testadas, permitindo obter elevada capacidade de reprodução de cor, alargamento de traço limitado com elevada definição, contornos regulares e reduzida mistura de cores. Este papel caracteriza-se por reunir todas as propriedades benéficas para a retenção da substância que confere cor, seja ela corante ou pigmento. Possui uma superfície com alguma rugosidade (macrorrugosidade e microrrugosidade), baixa energia de superfície, componente polar significativa e carga catiónica.

Neste capítulo foram estabelecidas relações entre as propriedades dos papéis modificados e os parâmetros técnicos de qualidade de impressão *inkjet*. A análise de componentes principais permitiu agrupar as amostras de acordo com as suas similaridades e diferenças.

Com base nestes resultados foram selecionadas as amostras para o estudo da dinâmica de absorção e espalhamento de gotas de tinta de ambas as impressoras utilizadas, apresentado no capítulo seguinte.

# Capítulo 5 - Dinâmica de interação tinta/papel na impressão *inkjet*

## 5.1 - Introdução

A dinâmica de interação entre uma gota de tinta e o papel compreende a competição entre dois processos: espalhamento na superfície e penetração na estrutura porosa. Apesar de se associar a absorção e o espalhamento da tinta à qualidade de impressão (Holman *et al.*, 2002; Kannangara e Shen, 2008; Kettle *et al.*, 2010; Lundberg *et al.*, 2011), os estudos existentes no que concerne à demonstração de uma relação direta entre a dinâmica de interação tinta/papel e a qualidade de impressão *inkjet*, são bastante limitados (Moutinho *et al.*, 2007; Sousa *et al.*, 2010b; Lamminmäki *et al.*, 2010; Lamminmäki *et al.*, 2011b).

Neste capítulo, será estudada a dinâmica de interação entre gotas de tinta ejetadas e alguns dos papéis modificados. Este estudo envolve a monitorização da evolução do ângulo de contacto, área da gota de tinta, área de absorção radial e volume da gota.

A cinética de espalhamento das gotas de tinta preta para tempos curtos, será determinada segundo o ajuste a uma lei de potência. Os valores da profundidade de penetração calculados serão igualmente ajustados a uma lei de potência, de modo a avaliar a dependência da profundidade de penetração das tintas com o tempo.

Os resultados obtidos serão discutidos em termos das propriedades dos papéis, como energia de superfície, componente polar e permeabilidade ao ar, e das propriedades das tintas como tensão superficial e viscosidade.

No final do capítulo será efetuada a correspondência entre os diferentes parâmetros resultantes da dinâmica de interação tinta/papel e os parâmetros de avaliação da qualidade de impressão *inkjet*.

## 5.2 - Materiais e métodos

### 5.2.1 - Papéis e tintas

A seleção dos papéis para este estudo teve como base a diferenciação em termos dos parâmetros físico-químicos e de avaliação da qualidade de impressão, apresentados nos capítulos anteriores. Assim, os papéis usados neste estudo foram os seguintes: FR1, FR3.2, FR4.2, FR5.2, FR7.2, FR9.1 e FR9.2.

As tintas analisadas foram o preto e o magenta, provenientes dos tinteiros de ambas as impressoras usadas nos testes de impressão (Lexmark X-8350 e HP Photosmart Pro B8850).

### 5.2.2 - Porosimetria de mercúrio

Os papéis selecionados para o estudo da interação tinta/papel foram caracterizados ao nível da porosidade, distribuição de tamanhos de poros e diâmetro médio de poro. Foi também incluído nesta análise o papel base, de modo a avaliar o efeito da modificação química da superfície sobre as características porosimétricas. Os ensaios foram realizados no porosímetro de mercúrio Micromeritics AutoPore IV 9500, utilizando aproximadamente 0,5 g de amostra. Para efetuar o ensaio, os papéis foram previamente cortados em pequenos quadrados de 1 x 1 cm. Os resultados obtidos correspondem à média de dois ensaios.

### 5.2.3 - Determinação da densidade e da viscosidade aparente das tintas

Para além da tensão superficial das tintas referida no capítulo anterior, foi também determinada a densidade e a viscosidade aparente das tintas selecionadas para este estudo. A densidade foi calculada a partir da determinação da massa correspondente a 100  $\mu\text{L}$  de tinta. Para determinar a viscosidade das tintas foi utilizado o reómetro Hakke R150. As medições foram realizadas a 20 °C usando a geometria cone/prato de 1°/20 mm, com controlo da tensão de corte. A viscosidade aparente corresponde ao declive do ajuste linear, obtido para a representação gráfica dos valores da tensão de corte em função da velocidade de deformação até 2000  $\text{s}^{-1}$ .

### 5.2.4 - Avaliação da dinâmica de interação tinta/papel

O estudo da dinâmica de interação entre a tinta e o papel envolveu a ejeção de gotas de tinta sobre a superfície dos papéis e o registo da evolução temporal dos seguintes parâmetros: volume da gota, ângulo de contacto, área de espalhamento da gota e área de absorção radial. Cada ensaio decorreu durante 10 segundos, sendo os resultados obtidos resultantes da média de quatro ensaios. Estes testes foram realizados num sistema ótico experimental, desenvolvido e implementado no Centro de Ótica da Universidade da Beira Interior, equipado com três câmaras de vídeo que permitem obter simultaneamente, a cada 4,65 ms, imagens da interação da gota de tinta com a superfície do papel, segundo três vistas distintas (Amaral *et al.*, 2011). Duas das vistas são laterais, perpendiculares entre si e coincidentes com o sentido máquina e o sentido transversal do papel, e a terceira correspondente à vista de topo. Na figura 5.1, é apresentada uma imagem do sistema ótico com os principais elementos que o compõem. As imagens obtidas pelas câmaras laterais permitem determinar o volume da gota, o ângulo de contacto e a área de espalhamento da gota. O ângulo de contacto apresentado neste trabalho resulta da média do ângulo de contacto à direita e à esquerda da gota, segundo as direções máquina e transversal. A partir da vista de topo, é calculada a área de absorção radial, a qual engloba a área da gota de tinta e a área “molhada” pela tinta para além da gota, devido ao efeito da capilaridade.

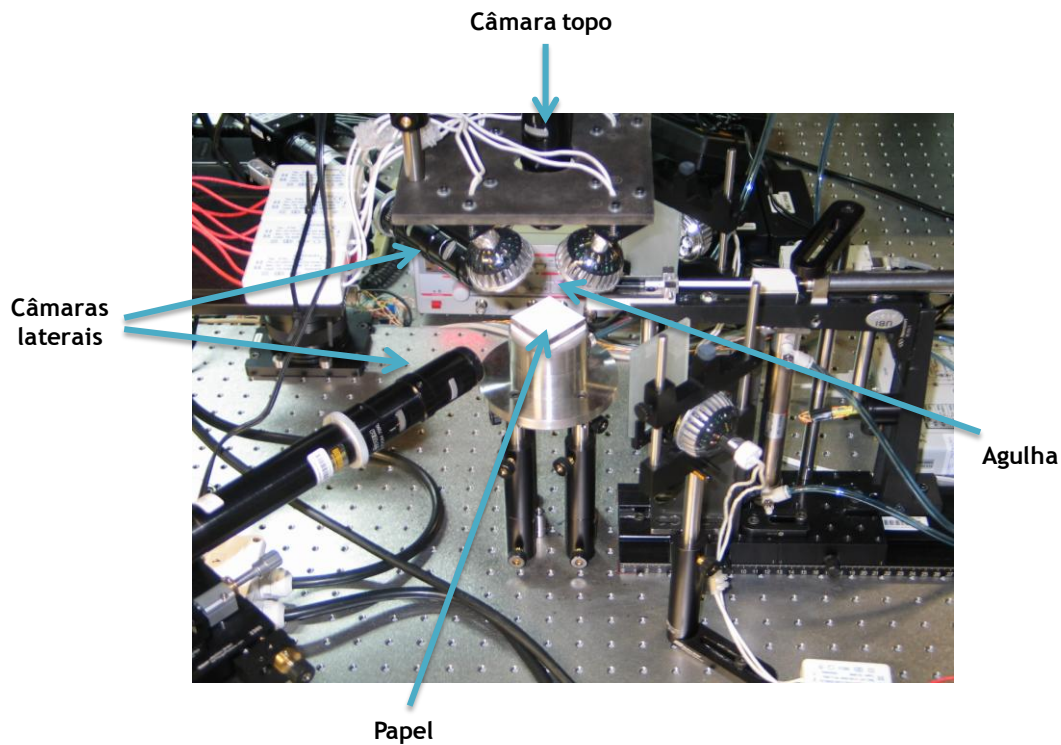


Figura 5.1 - Imagem do sistema óptico experimental usado na análise da dinâmica de interação tinta/papel.

De modo a eliminar o efeito de diferenças no volume das gotas ejetadas, os resultados apresentados para a área de espalhamento da gota e para a área de absorção radial, foram normalizados relativamente ao valor da área projetada correspondente ao volume da gota usado em cada ensaio ( $A_0$ ), considerando que esta assume uma forma aproximadamente esférica antes do impacto. Dada a dificuldade em controlar o volume da gota projetada sobre o papel, considerou-se que o volume no tempo zero, isto é, no momento em que a gota atinge a superfície do papel, corresponde ao volume da gota antes do impacto. Assim, o volume das gotas lançadas sobre os papéis variou entre 0,20 e 0,85  $\mu\text{L}$ , correspondendo a áreas projetadas de 0,42 e 1,17  $\text{mm}^2$ . Também a variação do volume foi normalizada com o valor do volume inicial em cada um dos ensaios.

As constantes físicas adimensionais, número de Reynolds, de Weber e de Ohnesorge, que caracterizam o comportamento de gotas incidentes em superfícies, foram calculadas de acordo com as seguintes equações (Girard *et al.*, 2006; Attané *et al.*, 2007; Lim *et al.*, 2009; Derby, 2010):

$$Re = \frac{\rho v d_0}{\eta} \quad (5.1)$$

$$We = \frac{\rho v^2 d_0}{\gamma} \quad (5.2)$$

$$Oh = \frac{\sqrt{We}}{Re} = \frac{\eta}{\sqrt{\gamma\rho d_0}} \quad (5.3)$$

Onde  $\eta$ ,  $\rho$  e  $\gamma$  são, respetivamente, a viscosidade, a densidade e a tensão superficial das tintas,  $v$  e  $d_0$  representam a velocidade e o diâmetro da gota antes do impacto. Considerou-se que a velocidade média das gotas é de aproximadamente 0,67 m/s. Este valor foi determinado tendo em conta o deslocamento efetuado pelas gotas entre duas *frames* adjacentes, imediatamente antes do impacto.

A cinética de espalhamento das gotas de tinta preta foi determinada pelo ajuste dos valores experimentais à seguinte lei de potência (Holman *et al.*, 2002):

$$r(t) = c(d+t)^n \quad (5.4)$$

Em que  $r(t)$  é o raio da gota ao longo do tempo,  $c$  e  $n$  são constante empíricas,  $t$  é o tempo e  $d$  é um parâmetro associado à incerteza na determinação do tempo zero.  $r(t)$  foi calculado a partir da área de espalhamento da gota normalizada com  $d_0$ , tendo-se considerado que esta tem uma forma circular.

Os valores de  $r(t)$ , utilizados para o ajuste, foram os obtidos na fase inicial de espalhamento, até se atingir um valor de raio da gota constante. O tempo necessário para atingir esse patamar depende do papel e também da tinta, logo, o número de pontos usados em cada ajuste depende da combinação tinta/papel. Foi utilizado o método dos mínimos quadrados para efetuar o ajuste.

A profundidade de penetração da tinta na estrutura do papel foi determinada segundo o método usado por Lundberg *et al.* (2011), tendo sido introduzidas algumas alterações. O primeiro passo desta determinação consistiu em calcular o volume absorvido de tinta pelo papel ao longo do tempo de ensaio. O volume absorvido de tinta, isto é, o volume abaixo da superfície do papel, foi calculado a partir da perda de volume da gota na superfície do papel da seguinte forma:

$$V(t)_{\text{absorvido}} = V_{\text{inicial}} - V(t)_{\text{gota}} - V(t)_{\text{evaporado}} \quad (5.5)$$

No presente estudo, considerou-se que o volume evaporado durante a execução do ensaio (10 s) é insignificante comparativamente ao volume absorvido e, por isso,  $V(t)_{\text{evaporado}}$  foi desprezado no cálculo do volume absorvido. Segundo Le (1998), na secagem de tintas *inkjet* aquosas, o mecanismo de evaporação é muito lento comparativamente à absorção.

A profundidade de penetração pode ser calculada a partir da equação 5.6, assumindo que o perfil de penetração na estrutura do papel tem a forma paraboloide. Se o perfil de

penetração tiver forma cilíndrica, então a profundidade de penetração ( $d_{exp}(t)$ ) é dada pela equação 5.7 (Lundberg *et al.*, 2011).

$$V(t)_{\text{absorvido}} = \frac{\pi \cdot R(t)^2}{2} \cdot d_{exp}(t) \quad (5.6)$$

$$V(t)_{\text{absorvido}} = \pi \cdot R(t)^2 \cdot d_{exp}(t) \quad (5.7)$$

Nas equações 5.6 e 5.7,  $R(t)$  representa o raio de absorção radial. No entanto, Lundberg *et al.* (2011) utiliza o raio da gota nestas mesmas equações. De referir que, o valor de  $R(t)$  foi calculado a partir do valor da área de absorção radial efetivamente medida e não a normalizada, pois as equações usadas para determinar a profundidade de penetração já têm em conta o volume da gota usado em cada ensaio. Nos cálculos efetuados, assumiu-se que a área de absorção radial é circular.

A avaliação do perfil de penetração da tinta na espessura do papel foi realizada a partir das secções transversais obtidas de acordo com o procedimento descrito em 5.2.5.

Os valores calculados para a profundidade de penetração ao longo do tempo, foram ajustados à equação 5.8 utilizando o método dos mínimos quadrados (Lundberg *et al.*, 2011).

$$d(t) = kt^a \quad (5.8)$$

Onde,  $d(t)$  é a profundidade de penetração ajustada,  $k$  e  $a$  são constantes dependentes do papel.

### **5.2.5 - Avaliação da penetração da gota de tinta na estrutura do papel**

Com o objetivo de avaliar a penetração da gota de tinta no interior do papel, as amostras obtidas no ensaio referido em 5.2.4 foram seccionadas segundo a direção Z, na área onde foi depositada a gota. As amostras foram previamente impregnadas em parafina líquida, e após a sua solidificação, procedeu-se ao seu seccionamento num micrótomo. As imagens de cada uma das secções foram registadas por um segundo sistema ótico, igualmente desenvolvido e implementado no Centro de Ótica da Universidade da Beira Interior. A figura 5.2 mostra o sistema de seccionamento das amostras e registo das imagens das secções. Para facilitar o corte das amostras, estas foram colocadas no suporte do micrótomo, ligeiramente inclinadas. Deste modo, nas imagens das secções transversais apresentadas neste capítulo, as amostras aparecem ligeiramente inclinadas.

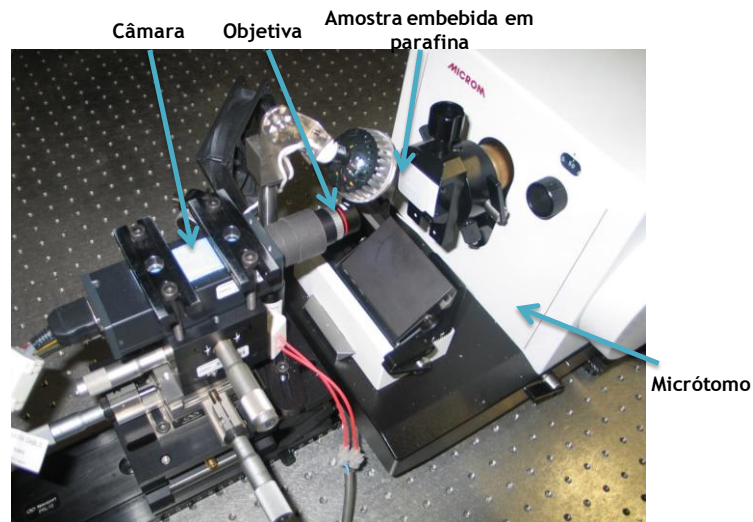


Figura 5.2 - Imagem do sistema utilizado para avaliar a penetração da gota de tinta na estrutura do papel.

## 5.3 - Resultados e discussão

### 5.3.1 - Caracterização porosimétrica dos papéis

A aplicação da técnica de porosimetria de mercúrio permitiu aceder à distribuição de tamanhos de poros dos papéis, cujos resultados podem ser observados na figura 5.3.

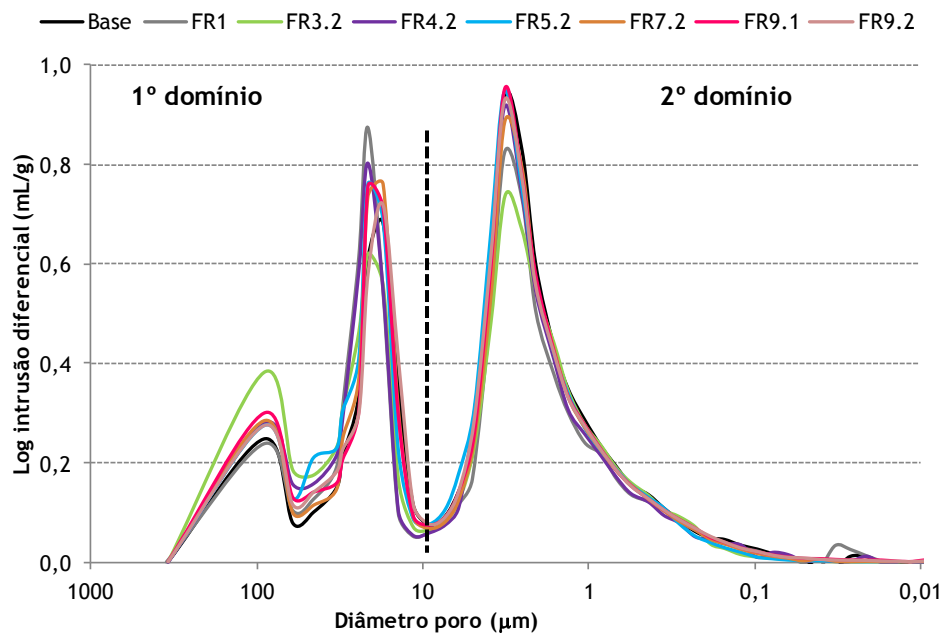


Figura 5.3 - Curvas de distribuição de tamanhos de poros nos vários papéis analisados.

Nesta figura, é possível identificar dois domínios porosimétricos. O primeiro domínio corresponde à porosidade de superfície, onde se incluem os poros com diâmetros superiores a 10  $\mu\text{m}$ , enquanto o segundo domínio corresponde à porosidade interna sendo caracterizado

por diâmetros de poros inferiores a 10  $\mu\text{m}$ . A porosidade de superfície contém o volume de vazio na superfície, isto é, a rugosidade. Analisando a figura 5.3, conclui-se que não existem diferenças significativas relativamente à distribuição do tamanho de poros, isto é, não se registam deslocamentos da curva de intrusão, nem no sentido dos poros de menores dimensões, nem no sentido dos poros de maiores dimensões.

Na tabela 5.1 encontram-se os valores das porosidades total, de superfície e interna, assim como o diâmetro médio de poros. Apesar das diferenças obtidas serem pouco significativas, o processo de modificação química da superfície do papel aumenta a porosidade de superfície e diminui a porosidade interna. No que concerne aos diferentes papéis modificados, os valores de porosidade são bastante semelhantes, obtendo-se o menor e o maior valor de porosidade total para os papéis FR1 e FR5.2, respetivamente. O papel FR1, para além de possuir menos poros, estes têm também menor diâmetro. Por sua vez, o papel FR5.2 possui poros com diâmetro médio mais elevado.

Tabela 5.1 - Porosidade total, de superfície e interna, e diâmetro médio de poros para os diferentes papéis.

Papel	Poros. total (%)	Poros. superfície <sup>(a)</sup> (%)	Poros. interna <sup>(b)</sup> (%)	Diâm. médio poros ( $\mu\text{m}$ )
Base	61,3 $\pm$ 0,4	25,7 $\pm$ 0,1	35,7 $\pm$ 0,4	1,33 $\pm$ 0,08
FR1	58,6 $\pm$ 0,3	26,8 $\pm$ 0,2	31,8 $\pm$ 0,1	1,11 $\pm$ 0,45
FR3.2	60,3 $\pm$ 0,3	29,8 $\pm$ 2,1	30,5 $\pm$ 2,3	1,80 $\pm$ 0,06
FR4.2	60,2 $\pm$ 0,4	27,1 $\pm$ 1,0	33,1 $\pm$ 0,6	1,61 $\pm$ 0,14
FR5.2	62,2 $\pm$ 0,0	27,4 $\pm$ 2,4	34,8 $\pm$ 2,4	2,06 $\pm$ 0,14
FR7.2	60,1 $\pm$ 0,5	26,6 $\pm$ 1,1	33,4 $\pm$ 0,6	1,81 $\pm$ 0,01
FR9.1	60,8 $\pm$ 0,5	26,6 $\pm$ 0,9	34,2 $\pm$ 0,5	1,28 $\pm$ 0,10
FR9.2	60,3 $\pm$ 0,1	26,1 $\pm$ 0,2	34,2 $\pm$ 0,1	1,36 $\pm$ 0,02

<sup>(a)</sup> Poros maiores que 10  $\mu\text{m}$ ; <sup>(b)</sup> poros menores que 10  $\mu\text{m}$ .

### 5.3.2 - Densidade e viscosidade aparente das tintas

A caracterização das tintas em termos da densidade e viscosidade aparente mostra que, ao contrário da tensão superficial (tabela 4.1), as tintas da impressora HP Photosmart possuem maior densidade e viscosidade aparente do que as tintas correspondentes da impressora Lexmark (Tabela 5.2).

Tabela 5.2 - Densidade e viscosidade aparente das tintas usadas no estudo da dinâmica de interação tinta/papel.

Tinta	Densidade (Kg/m <sup>3</sup> )	Viscosidade aparente (Pa.s)
Lex - K	1040	0,0059
HP - K	1070	0,0064
Lex - M	1050	0,0055
HP - M	1060	0,0063

### 5.3.3 - Dinâmica de interação tinta preta/papel

A evolução do ângulo de contacto ao longo do tempo para as tintas pretas das impressoras Lexmark e HP Photosmart, é apresentada na figura 5.4. Observando esta figura, verifica-se que os papéis exibem tendências globais similares, quer se utilize a tinta Lexmark ou HP Photosmart. O papel FR4.2 destaca-se por apresentar menor variação do ângulo de contacto, enquanto o oposto se verifica para os papéis FR3.2 e FR9.2. A evolução do ângulo de contacto depende quer da absorção quer do espalhamento da gota de tinta. As figuras 5.5 e 5.6 mostram a variação do volume e da área da gota, em cada um dos papéis. Da análise simultânea das três figuras verifica-se que, no caso do papel FR4.2, a menor variação do ângulo de contacto ao longo do tempo, deve-se à reduzida absorção e baixo espalhamento das gotas de tinta. Por sua vez, o papel FR1 mostra um decréscimo acentuado do ângulo de contacto para tempos curtos (inferiores a aproximadamente 1 segundo), resultante do elevado espalhamento das gotas de tinta neste mesmo período de tempo. Para tempos superiores a 1 segundo de ensaio, é a absorção da tinta que determina a evolução do ângulo de contacto, pois a área da gota permanece constante. Relativamente aos restantes papéis, para além do espalhamento inicial, verifica-se simultaneamente uma rápida variação do volume da gota. Assim, para estes papéis, a variação do ângulo de contacto para tempos relativamente curtos depende simultaneamente da absorção e do espalhamento da gota. Para tempos mais longos, apenas a absorção afeta o ângulo de contacto. Em alguns papéis, verifica-se que a área da gota, após atingir um valor máximo, mostra uma tendência decrescente ao longo do tempo. Esta retração da gota deve-se ao efeito de sucção causado pela elevada absorção da tinta (Daniel e Berg, 2006), sendo mais significativa para os papéis FR3.2 e FR9.2, principalmente quando se utiliza a tinta HP Photosmart.

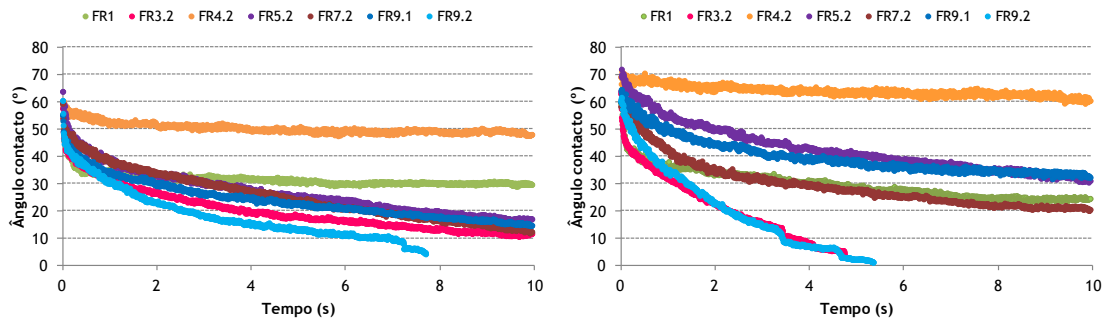


Figura 5.4 - Evolução do ângulo de contacto formado entre as gotas de tinta preta Lexmark X-8350 (à esquerda) e HP Photosmart B8850 (à direita) e a superfície dos papéis analisados.

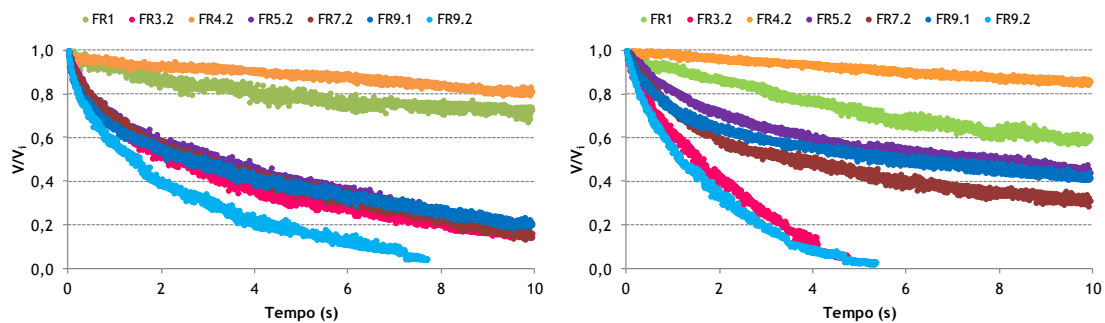


Figura 5.5 - Variação do volume, normalizado, das gotas de tinta preta Lexmark X-8350 (à esquerda) e HP Photosmart B8850 (à direita) nos vários papéis analisados.

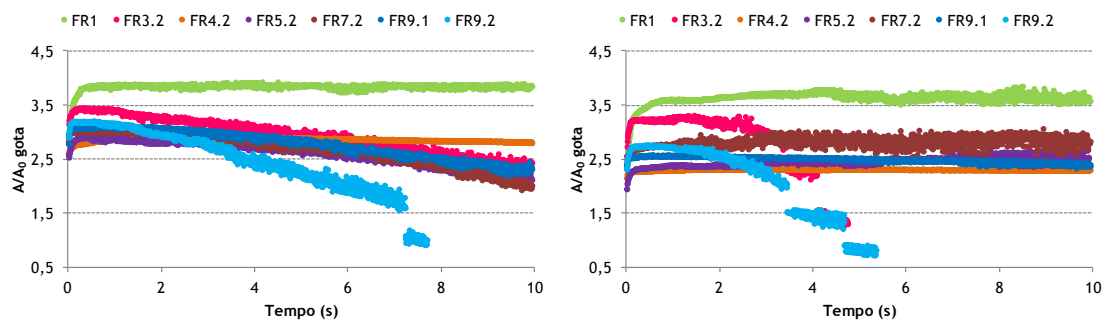


Figura 5.6 - Variação da área, normalizada, das gotas de tinta preta Lexmark X-8350 (à esquerda) e HP Photosmart B8850 (à direita) nos papéis analisados.

A absorção da gota de tinta pode ocorrer tanto na espessura como na superfície do papel, sendo esta última situação designada ao longo deste trabalho por absorção radial. A figura 5.7 mostra a evolução da área de absorção radial, para cada uma das tintas pretas testadas nos diferentes papéis. A absorção radial ocorre quando as regiões abaixo e à frente da área de base da gota estão saturadas (Daniel e Berg, 2006).

No papel FR4.2, para além de não ocorrer espalhamento da gota, como já foi visto anteriormente na figura 5.6, também não se verifica absorção radial com nenhuma das tintas. Por sua vez, o papel FR1 apresenta algum alargamento da área de absorção apenas nos

instantes iniciais do ensaio para a tinta Lexmark. Para a tinta HP Photosmart, além do alargamento nos instantes iniciais, verifica-se um ligeiro aumento da área de absorção radial ao longo do tempo. Os restantes papéis mostram um contínuo aumento da área de absorção ao longo dos 10 segundos de ensaio. Destacam-se, no entanto, os papéis FR3.2 e FR9.2 por apresentarem áreas de absorção superiores, particularmente com a tinta HP Photosmart. De salientar que, em alguns casos, após a gota de tinta deixar de ser visualizada pelo sistema de câmaras laterais, pelo facto de ter sido absorvida, continua ainda a ocorrer absorção radial, a qual é registada pela câmara de topo. Este resultado verifica-se para a gota de tinta Lexmark no papel FR9.2, e para as gotas de tinta HP Photosmart nos papéis FR3.2 e FR9.2 (figuras 5.6 e 5.7).

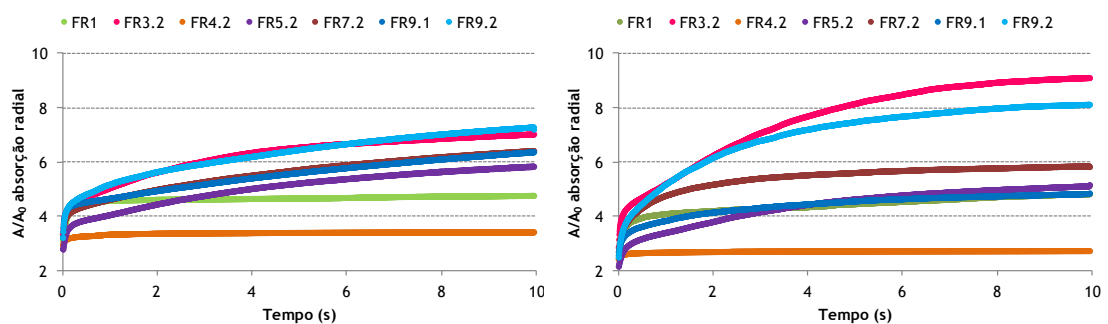


Figura 5.7 - Variação da área de absorção radial, normalizada, das gotas de tinta preta Lexmark X-8350 (à esquerda) e HP Photosmart B8850 (à direita) nos vários papéis analisados.

Na figura 5.8 é apresentado um exemplo das imagens adquiridas simultaneamente pelas três câmaras, e que evidenciam o comportamento da gota de tinta preta ao longo do tempo, em particular para 0, 5 e 10 s de ensaio, na superfície dos papéis FR1, FR3.2 e FR4.2. Esta figura ilustra bem as diferenças na interação entre as tintas e os papéis, as quais foram anteriormente mencionadas. Destaca-se o desempenho do papel FR4.2, no qual a gota de tinta permanece praticamente inalterada durante os 10 s de ensaio. Nesta figura, é bem evidente a área de absorção radial superior para o papel FR3.2.

	DM	DT	VT	DM	DT	VT	t (s)
FR1							0
							5
							10
FR3.2							0
							5
							10
FR4.2							0
							5
							10

Figura 5.8 - Comportamento da gota de tinta preta Lexmark (à esquerda) e HP Photosmart (à direita) na superfície dos papéis FR1, FR3.2 e FR4.2, segundo duas vistas laterais (sentido máquina e sentido transversal) e segundo a vista de topo.

Na figura 5.9 são apresentados os gráficos relativos aos valores iniciais do ângulo de contacto e área da gota, resultantes da interação entre as gotas de cada uma das tintas e a superfície dos vários papéis analisados (valores apresentados na tabela V.1 do Anexo V).

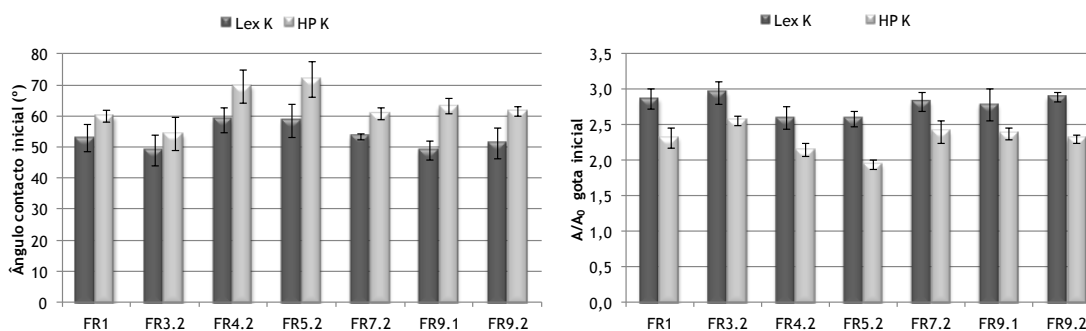


Figura 5.9 - Valores iniciais do ângulo de contacto e da área normalizada da gota de tinta preta Lexmark X-8350 e HP Photosmart B8850, obtidos nos diferentes papéis.

Esta figura mostra a relação inversa entre o ângulo de contacto inicial e o espalhamento da gota para as duas tintas, tal como era esperado. Verifica-se que o ângulo de contacto formado entre as gotas de tinta Lexmark e a superfície dos papéis é inferior aos obtidos com a tinta HP Photosmart.

As constantes físicas adimensionais  $Re$ ,  $We$  e  $Oh$  foram calculadas considerando que as gotas são ejetadas com uma velocidade média de 0,67 m/s. Verifica-se que os valores dos números  $Re$  e  $We$  são superiores a 1 (tabela 5.3), pelo que a fase inicial de espalhamento da gota é dominado pela inércia (Toivakka, 2003). Isto significa que, a energia cinética das gotas pode superar a resistência ao espalhamento, causada pela tensão superficial e pela viscosidade das tintas. Dado que o número de Ohnesorge quantifica as forças que contrariam o espalhamento (Girard *et al.*, 2006), verifica-se que estas são superiores para a tinta HP Photosmart, sugerindo que a viscosidade causa maior resistência ao espalhamento do que a tensão superficial. Este resultado explica a menor área de espalhamento inicial da gota e, consequentemente o maior ângulo de contacto da tinta HP Photosmart comparativamente à tinta Lexmark.

Tabela 5.3 - Números  $Re$ ,  $We$  e  $Oh$  obtidos nos ensaios realizados com a tinta preta das impressoras Lexmark X-8350 e HP Photosmart B8850.

Papel	Re		We		Oh	
	Lex	HP	Lex	HP	Lex	HP
FR1	123	120	11	16	0,027	0,034
FR3.2	120	106	10	14	0,027	0,036
FR4.2	118	103	10	14	0,027	0,036
FR5.2	120	107	10	14	0,027	0,035
FR7.2	116	106	10	14	0,027	0,036
FR9.1	118	111	10	15	0,027	0,035
FR9.2	116	107	10	14	0,027	0,035

Esta primeira fase de espalhamento, dominada pela inércia, ocorre num curto período de tempo após o impacto da gota, seguindo-se um segundo regime dominado pelas forças capilares. Segundo Rioboo *et al.* (2002), o comportamento dinâmico de gotas incidentes em superfícies pode ser dividido em escalas de tempo adimensionais após o impacto da gota. Este tempo adimensional é dado pela equação  $t^* = t(v/d_0)$ , onde  $v$  e  $d_0$  são a velocidade e o diâmetro da gota antes do impacto, respetivamente. De acordo com Derby (2010), em  $t^* \approx 10-100$ , o espalhamento é completamente controlado pela capilaridade. Tendo em conta a dimensão e a velocidade de impacto das gotas utilizadas no presente estudo, as forças capilares dominam o processo de espalhamento das gotas de tinta para tempos entre 0,014 e 0,15 s após o impacto.

Da análise da figura 5.9, observa-se que os vários papéis originam diferentes valores de espalhamento inicial das gotas, evidenciando o efeito da hidrofiliicidade/hidrofobicidade da superfície do papel. Obteve-se uma forte correlação linear entre o ângulo de contacto com água e a área de espalhamento inicial das gotas de tinta, como pode ser observado na figura 5.10. Esta última figura mostra ainda a relação entre a componente polar da energia de superfície dos papéis e a área de espalhamento. Verifica-se que o espalhamento inicial das gotas de tinta é superior para um papel mais hidrofílico, como é o caso do papel FR3.2, do que para um papel com características hidrofóbicas, como por exemplo os papéis FR4.2 e FR5.2.

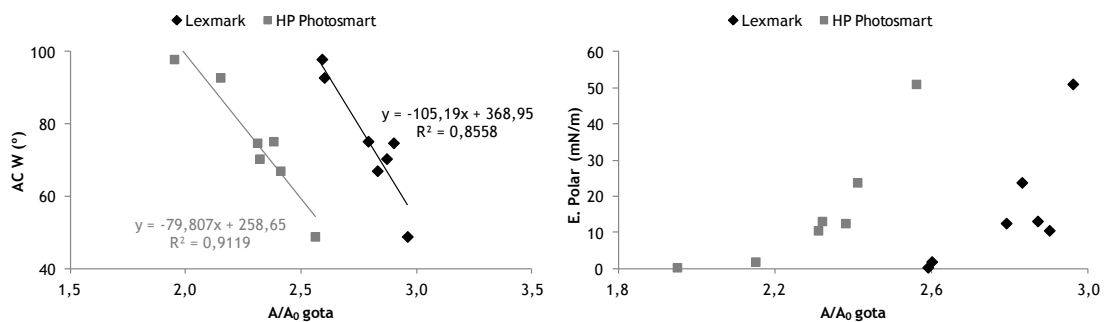


Figura 5.10 - Relações entre ângulo de contacto com água (esquerda) e componente polar da energia de superfície (direita), com a área de espalhamento inicial das gotas de tinta preta Lexmark X-8350 e HP Photosmart B8850.

Kannangara *et al.* (2006) verificou que o diâmetro de espalhamento máximo da gota, no momento do impacto, é dependente da energia cinética e também do grau de hidrofobicidade/hidrofiliicidade da superfície. Já anteriormente, Park *et al.* (2003) tinha verificado que, para baixas velocidade de impacto da gota (0,086 m/s), o diâmetro de espalhamento máximo era principalmente determinado pela interação sólido/líquido. O diâmetro máximo de uma gota de água é superior numa superfície hidrofílica comparativamente a uma superfície hidrofóbica. Contudo, para elevadas velocidades de impacto (2,34 m/s), o processo de espalhamento é essencialmente dominado pela energia cinética (Park *et al.*, 2003). Também a rugosidade tem influência na dinâmica de impacto,

porém, em menor extensão do que a energia de superfície (Kannangara e Shen, 2008). Dado que a rugosidade é semelhante para os diferentes papéis analisados, este parâmetro não terá grande influência na dinâmica de impacto das gotas de tinta, comparativamente à energia de superfície. De salientar que, no presente estudo, as câmaras de vídeo utilizadas na aquisição das imagens correspondentes à dinâmica de interação entre as gotas de tinta e a superfície dos papéis, permitem registar 215 *frames* por segundo, sendo adquirida uma imagem a cada 4,65 ms. É possível que neste período de tempo, as forças capilares estejam já presentes, observando-se o efeito da energia de superfície do papel sobre o espalhamento inicial das gotas, como mencionado anteriormente.

Após o rápido regime de espalhamento inicial dominado pela inércia, segue-se o regime capilar, como já foi referido precedentemente. Durante este segundo regime, o espalhamento é conduzido pela molhabilidade e pela tensão superficial (Toivakka, 2003). A figura 5.11 mostra a área de espalhamento máximo e a área de absorção radial final das gotas de ambas as tintas na superfície dos papéis analisados (valores na tabela V.1 do Anexo V). Verifica-se que, para tempos mais longos de ensaio, isto é, durante o regime capilar, a interação entre as gotas de tinta e a superfície dos diferentes papéis é mais diferenciada do que nos instantes iniciais logo após o impacto das gotas. Para esta diferenciação contribuem essencialmente as características físico-químicas dos papéis, como pode ser observado na figura 5.12. De referir que, relativamente à área máxima de espalhamento da gota, a tinta HP Photosmart apresenta espalhamento idêntico ou ligeiramente inferior ao da tinta Lexmark. Esta tendência mostra que são atenuadas as diferenças registadas na área de espalhamento após o impacto da gota, onde a tinta HP Photosmart origina claramente menor espalhamento do que a tinta Lexmark, independentemente do papel considerado. Este resultado está concordante com o efeito predominante da tensão superficial das tintas face à viscosidade, durante a fase de espalhamento conduzido pela capilaridade.

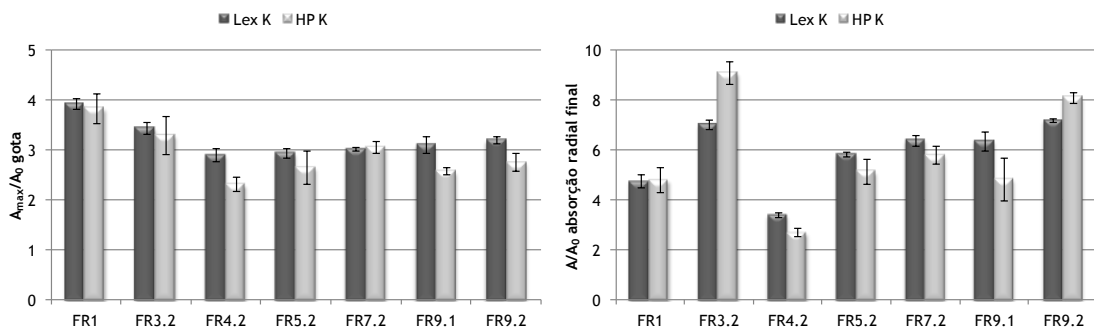


Figura 5.11 - Área de espalhamento máximo da gota e área de absorção radial final (normalizadas), resultantes da interação dinâmica entre as gotas de tinta preta Lexmark e HP Photosmart e a superfície dos papéis.

Relativamente à área de espalhamento máximo da gota, em geral, um aumento da energia de superfície do papel origina menor área de espalhamento. O papel FR1 representa uma

exceção a esta tendência, evidenciando um comportamento distinto dos restantes. Este resultado poderá dever-se à estrutura mais fechada deste papel, demonstrada pela menor permeabilidade ao ar e porosidade total ligeiramente inferior, comparativamente aos outros papéis (tabelas 3.4 e 5.1). Deste modo, a absorção da tinta é mais lenta. Dado que este papel possui energia de superfície relativamente elevada e componente polar significativa, o espalhamento da gota de tinta está favorecido face à absorção, como se pode concluir da análise das figuras 5.11 e 5.13. Os papéis FR3.2 e FR4.2 apresentam, respetivamente, a maior e a menor área de espalhamento máximo da gota, coincidindo com valor superior e inferior da energia de superfície. A baixa energia de superfície do papel FR4.2 origina menor interação com as tintas, restringindo o espalhamento e a absorção. O contrário acontece no caso do papel FR3.2 que, pelo facto de possuir elevada energia de superfície, resultante essencialmente da componente polar, interage fortemente com as tintas. Esta interação resulta no maior espalhamento da gota e simultaneamente em absorção elevada, tanto na espessura do papel como à superfície, originando elevada área de absorção radial (figuras 5.11 e 5.13).

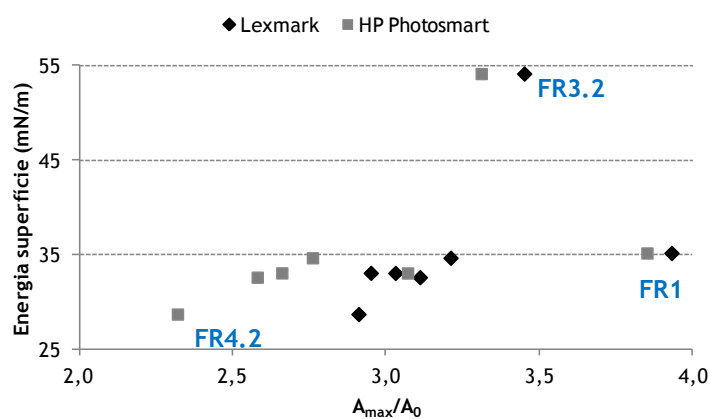


Figura 5.12 - Energia de superfície dos papéis em função da área de espalhamento máximo da gota de tinta preta Lexmark X-8350 e HP Photosmart B8850.

Note-se que a absorção da tinta é significativa, com exceção dos papéis FR4.2 e FR1, nos quais o volume da gota de tinta na superfície do papel ao fim dos 10 s de ensaio é ainda elevado (figura 5.13). A absorção ocorre quer na espessura do papel, quer à superfície, como indica o aumento da área de absorção radial (figura 5.7). No caso dos papéis em que a absorção é muito elevada (FR3.2 e FR9.2), a tinta HP Photosmart é absorvida em maior extensão do que a tinta Lexmark, como pode ser verificado pelo maior valor da área de absorção radial e pelo menor valor do volume da gota no final do ensaio, obtido para a tinta HP Photosmart (figuras 5.11 e 5.13). Este resultado deve-se, provavelmente, ao efeito da tensão superficial, cujo valor é menor para a tinta HP Photosmart. Apesar da absorção ser lenta, também no papel FR1 se verifica que a absorção da tinta HP Photosmart é superior à da tinta Lexmark.

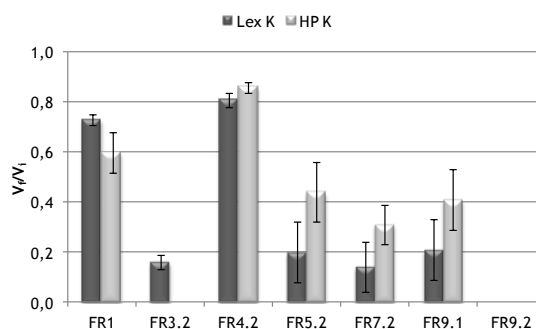


Figura 5.13 - Volume não absorvido de tinta pelos diferentes papéis, no final dos 10 s de ensaio (valores na tabela V.1 do Anexo V).

Ao contrário das relações encontradas entre os parâmetros físico-químicos e a área de espalhamento das gotas de tinta, parece não haver relação direta entre estes parâmetros e o volume absorvido de tinta. Provavelmente, no processo de absorção existe um efeito conjunto dos parâmetros estruturais e físico-químicos.

Os papéis FR9.1 e FR9.2 exibem um comportamento semelhante relativamente à área de espalhamento máximo da gota, mas diferenciado em termos de absorção (figuras 5.11 e 5.13). Dado que as propriedades estruturais e de superfície destes dois papéis são bastante similares, não se encontra uma razão evidente para a diferença de comportamento verificada. É de salientar no entanto que, na avaliação dos parâmetros relativos à cor estes papéis originaram resultados distintos (figuras 4.1 e 4.2). O papel FR9.1 permite obter maior densidade óptica do preto e maior área *gamut* na impressão com tintas base pigmento, do que o papel FR9.2. Este resultado está concordante com as diferenças de absorção apresentadas por estes papéis.

### ***Cinética de espalhamento e variação da profundidade de penetração com o tempo***

Na figura 5.14, encontra-se o ajuste à lei de potência (equação 5.4) que descreve a cinética de espalhamento da gota até atingir a zona de patamar. Como pode ser observado nesta figura, é possível obter uma boa correspondência entre os valores experimentais e os valores ajustados. Os resultados das constantes  $c$  e  $n$ , obtidas a partir do ajuste, estão sumarizados na tabela 5.4.

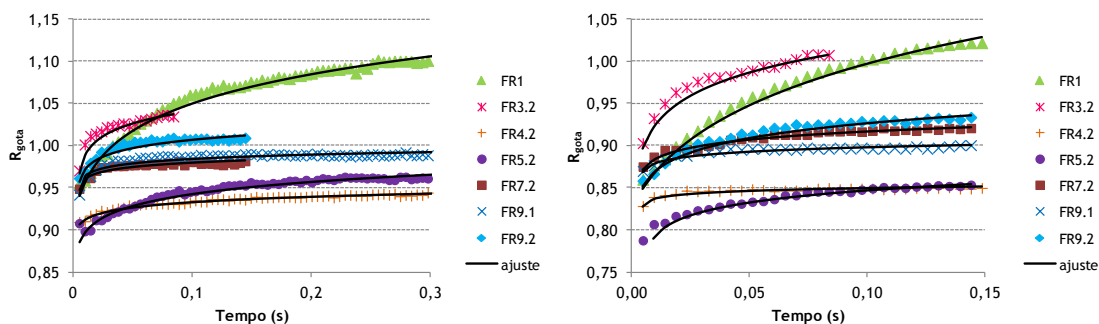


Figura 5.14 - Ajuste à lei de potência para o raio da gota formado pela tinta preta Lexmark X-8350 (à esquerda) e HP Photosmart B8850 (à direita), nos vários papéis.

Da análise da tabela 5.4, verifica-se que, em geral, existe uma correspondência direta entre as constantes  $c$  e  $n$  para ambas as tintas. Comparando a figura 5.14 com os valores que constam da tabela 5.4, conclui-se que quanto mais a gota espalha, maior é o valor destas constantes. Verifica-se igualmente que existe uma relação linear direta entre a constante  $c$  e a área de espalhamento máxima da gota (figura 5.15).

Tabela 5.4 - Valores das constantes  $c$  e  $n$ , obtidas a partir do ajuste à lei de potência.

Papel	Lexmark		HP Photosmart	
	$c$	$n$	$c$	$n$
FR1	1,17	0,049	1,21	0,087
FR3.2	1,09	0,019	1,12	0,041
FR4.2	0,95	0,010	0,86	0,005
FR5.2	0,99	0,022	0,89	0,023
FR7.2	1,00	0,007	0,95	0,015
FR9.1	1,00	0,007	0,92	0,008
FR9.2	1,04	0,014	0,99	0,028

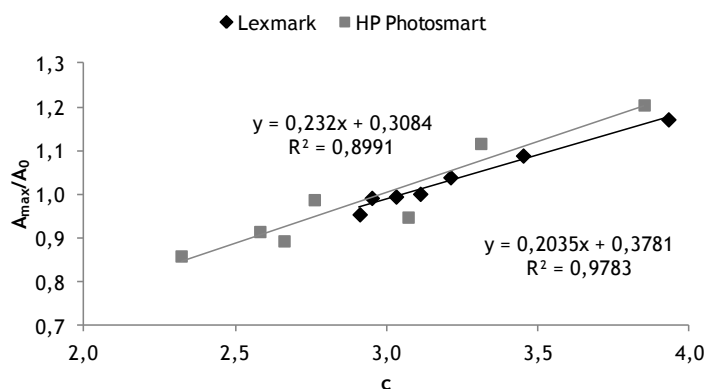


Figura 5.15 - Relação entre a área de espalhamento máxima da gota e a constante  $c$  obtida na determinação da cinética de espalhamento.

Relativamente à penetração da tinta nos papéis, foi avaliado o perfil de penetração na espessura do papel, a partir da análise de secções transversais da área do papel onde foi aplicada a gota. Na figura 5.16 são apresentadas as imagens das secções transversais obtidas no centro da área ocupada pela tinta nos diferentes papéis.

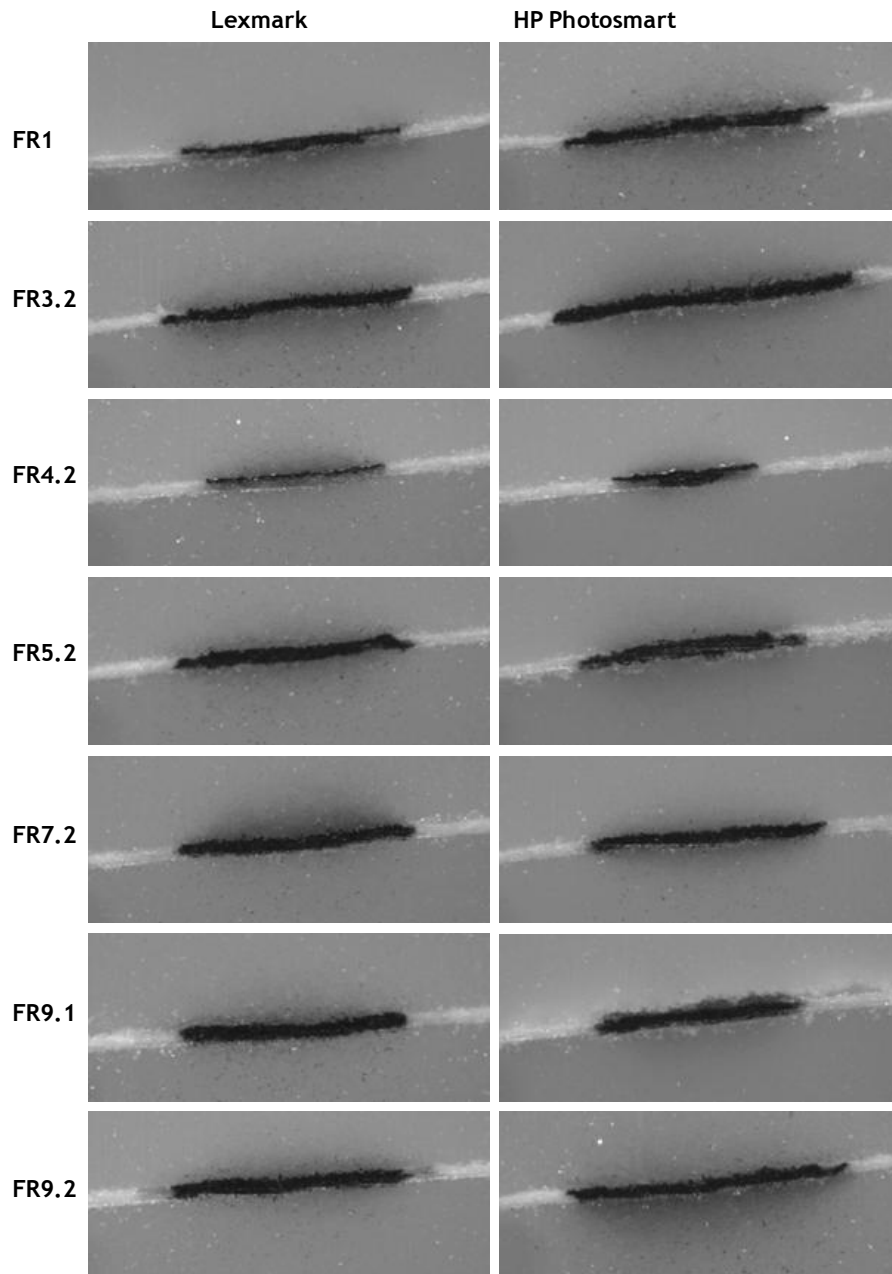


Figura 5.16 - Imagens das secções transversais no centro da área ocupada pela gota de tinta preta após secagem.

Observando a figura 5.16, verifica-se que o perfil de penetração é cilíndrico para a maior parte dos papéis. Para as combinações tinta Lexmark/papel FR1 e tinta HP/papel FR4.2, a distribuição da tinta na estrutura do papel assemelha-se mais ou menos a um parabolóide. De referir que, para definir o perfil de penetração da tinta, teve-se em conta apenas a

localização do pigmento, isto é, a zona mais escura na secção transversal. Com vista à determinação da profundidade de penetração da tinta, considerou-se que durante a absorção, o perfil de penetração da gota de tinta é idêntico ao determinado experimentalmente nos papéis após a secagem da tinta. Ainda relativamente à figura 5.16, observa-se que a tinta Lexmark no papel FR4.2, fica concentrada na superfície do papel. Já a tinta HP Photosmart no mesmo papel, apresenta um perfil de penetração paraboloide cujo vértice atinge a face inferior do papel. O mesmo sucede com a tinta Lexmark no papel FR1. Nos restantes papéis, a distribuição da tinta é mais ou menos cilíndrica e atravessa toda a espessura do papel. Salienta-se também, que nas imagens das secções transversais, são visíveis pontos pretos na parafina, os quais correspondem a partículas que se desprendem durante o processo de corte.

A profundidade de penetração da tinta foi calculada de acordo com a equação 5.6 para as combinações tinta Lexmark/papel FR1 e tinta HP/papel FR4.2, e segundo a equação 5.7 para as restantes combinações tinta/papel. A figura 5.17 mostra a evolução da profundidade de penetração obtida para os papéis assim como o ajuste aos valores calculados. Comparando os valores calculados da profundidade de penetração com as imagens das secções transversais, observa-se que a penetração da tinta é menor no primeiro caso. A espessura dos papéis usados neste estudo varia entre 106,8 e 110,0  $\mu\text{m}$ , e como já foi atrás referido pela observação das imagens da figura 5.16, a tinta penetra toda a estrutura do papel na maior parte dos ensaios. Contudo, a profundidade máxima de penetração obtida segundo as equações 5.6 e 5.7, é inferior a 100  $\mu\text{m}$ . Esta divergência dever-se-á ao facto de o processo de absorção continuar para além do intervalo de tempo apresentado. Por outro lado, segundo Lundberg *et al.* (2011) a profundidade de penetração obtida será inferior à real, pois considera-se que o volume abaixo da superfície contém apenas tinta, quando na realidade consiste de papel e tinta. Outra fonte de erro poderá residir no facto de se incluir no cálculo, áreas onde a tinta não penetrou, como pode ser observado na figura 5.16, por exemplo para a combinação HP/FR1, entre outras. Esta inclusão dá origem a que a tinta seja absorvida numa área maior do que é na realidade, e conseqüentemente resulta em menores profundidades de penetração.

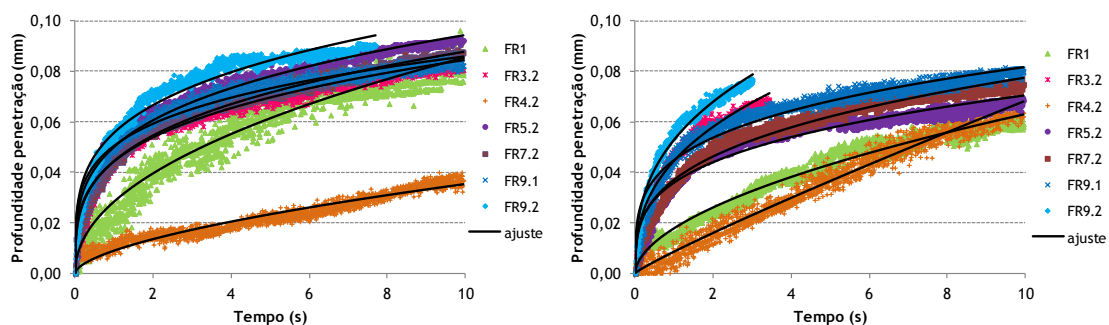


Figura 5.17 - Evolução da profundidade de penetração da gota de tinta preta Lexmark X-8350 (à esquerda) e HP Photosmart B8850 (à direita) nos vários papéis.

A dependência da profundidade de penetração da tinta com o tempo, é descrita pela equação 5.8. O valor das constantes  $k$  e  $a$ , resultantes do ajuste, encontram-se na tabela 5.5. O parâmetro  $k$  é bastante baixo para o papel FR4.2, seguindo-se o papel FR1. Em oposição, o papel FR9.2 apresenta o maior valor de  $k$ . Este parâmetro relaciona-se diretamente com a quantidade de tinta absorvida, como pode ser observado na figura 5.18.

Tabela 5.5 - Valores das constantes  $k$  e  $a$ , obtidas a partir do ajuste.

Papel	Lexmark		HP Photosmart	
	$k$	$a$	$k$	$a$
FR1	0,028	0,48	0,018	0,55
FR3.2	0,044	0,28	0,045	0,38
FR4.2	0,009	0,60	0,009	0,91
FR5.2	0,050	0,28	0,036	0,29
FR7.2	0,044	0,30	0,037	0,32
FR9.1	0,050	0,23	0,045	0,26
FR9.2	0,056	0,26	0,053	0,36

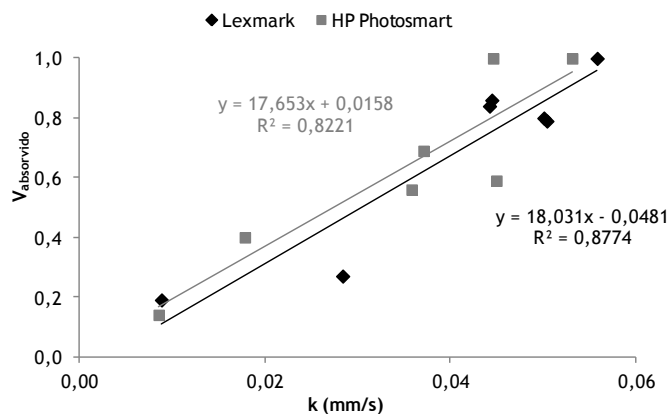


Figura 5.18 - Relação entre o volume absorvido no final dos 10 s e a constante  $k$ .

De acordo com os resultados obtidos por Lundberg *et al.* (2011), o parâmetro  $a$  tem um valor de aproximadamente 0,5, sendo bastante próximo à relação encontrada através da equação de Lucas-Washburn, entre a penetração do líquido e o tempo. Segundo esta equação, a profundidade de penetração é proporcional à raiz quadrada do tempo. Neste estudo, verifica-se uma grande discrepância entre os valores da constante  $a$  para os diferentes papéis. O papel FR4.2 tem o valor mais elevado, principalmente considerando a penetração da tinta HP Photosmart, cujo valor se aproxima de 1. Este resultado indica que a relação entre a profundidade de penetração e o tempo é praticamente linear para a combinação tinta HP/papel FR4.2. Um valor de  $a$  menor corresponde a uma maior curvatura da linha ajustada. Em geral, pode dizer-se que o valor de  $a$  é inferior quando a profundidade de penetração varia rapidamente com o tempo nos instantes iniciais, tornando-se mais lenta à medida que o processo de penetração decorre. De acordo com a figura 5.19, parece haver alguma influência

da permeabilidade ao ar na evolução da profundidade de penetração da tinta. Papéis com menor permeabilidade ao ar originam maior valor da constante  $a$ , indicando que a variação da profundidade de penetração é lenta desde o início do processo. Contudo, dado que o valor do coeficiente de correlação é moderado, pode concluir-se que outras variáveis, possivelmente os parâmetros físico-químicos, interferem também no processo. Segundo Thompson (1998), a velocidade com que um líquido penetra no papel é controlada pela razão entre os espaços vazios e a fração sólida do papel, pela relação entre a energia de superfície do papel e a tensão superficial do líquido, e pela viscosidade do líquido. De salientar que, no presente estudo, nenhuma relação foi encontrada entre a variação da profundidade de penetração e os parâmetros resultantes da porosimetria de mercúrio.

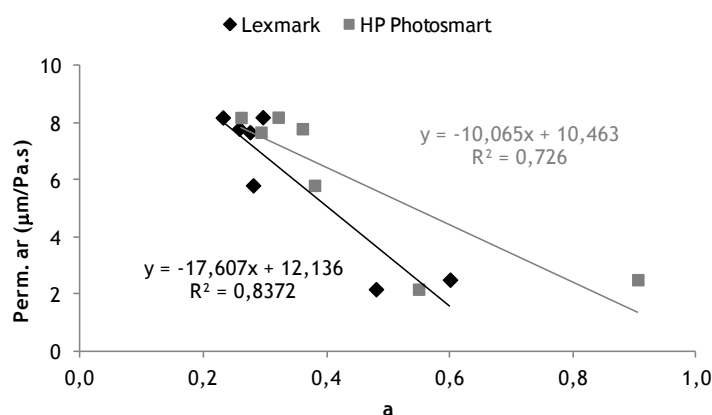


Figura 5.19 - Relação entre a permeabilidade ao ar dos papéis e a constante  $a$ , indicativa da variação da profundidade de penetração da tinta preta com o tempo.

Foram encontradas correlações entre alguns dos parâmetros resultantes do estudo da interação tinta/papel e os parâmetros de avaliação da qualidade de impressão. Verifica-se que, papéis com maior área de espalhamento máximo da gota de tinta preta originam pior qualidade da linha e dos pontos, nomeadamente em termos de largura e *raggedness* da linha e ganho do ponto preto (figura 5.20). Estes resultados sugerem que, o espalhamento da gota na superfície do papel determina a qualidade das linhas e dos pontos. No que concerne à densidade ótica de impressão do preto, as correlações com os parâmetros resultantes da dinâmica de interação tinta/papel são fracas. No entanto, comparando as figuras 4.6, 5.11 e 5.13, pode observar-se que os papéis com menor densidade de impressão do preto (FR3.2 e FR9.2) são aqueles que registam maior área de absorção radial e maior volume absorvido. Ao contrário destes, o papel FR4.2 apresenta, simultaneamente, elevada densidade de impressão do preto e reduzida absorção de tinta. O papel FR1, apesar de absorver pouco a tinta, origina densidade de impressão inferior aos papéis FR5.2, FR7.2 e FR9.1. Este resultado deve-se, provavelmente, ao elevado espalhamento da gota de tinta, observado no papel FR1. Deste modo, pode dizer-se que, em relação às propriedades de cor, existe um efeito conjunto do espalhamento e da absorção da tinta.

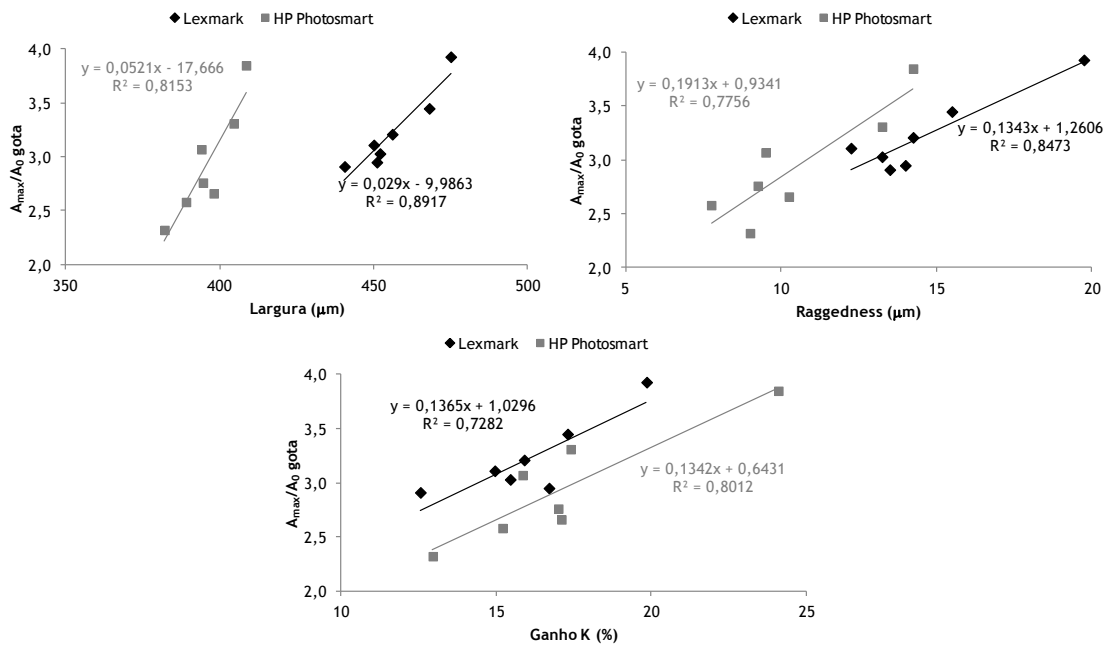


Figura 5.20 - Relação entre a área de espalhamento máximo da gota de tinta preta e alguns parâmetros de avaliação da qualidade de impressão da linha e dos pontos.

### 5.3.4 - Dinâmica de interação tinta magenta/papel

À semelhança do estudo realizado com as tintas pretas, também a dinâmica de interação entre as tintas magenta das impressoras Lexmark e HP Photosmart e os vários papéis foi avaliada. A figura 5.21 mostra que o ângulo de contacto decresce rapidamente em todos os papéis. Para este acentuado decréscimo, contribui não só o espalhamento da gota de tinta, mas principalmente a rápida absorção (radial e na espessura do papel), como pode ser observado pela análise simultânea das figuras 5.22 a 5.24. Observa-se que no papel FR4.2, a absorção da tinta magenta é ligeiramente mais lenta do que nos restantes papéis, sendo os papéis FR9.1 e FR9.2 os que apresentam absorção mais rápida (figuras 5.23 e 5.24). A menor rapidez com que a gota de tinta é absorvida resulta num maior espalhamento da gota. Esta conclusão é retirada pela análise das figuras 5.22 e 5.23 onde se observa que, por exemplo, para o papel FR4.2 e tinta Lexmark, a área de espalhamento da gota aumenta mais lentamente do que nos restantes papéis, atingindo-se uma área superior de espalhamento máximo.

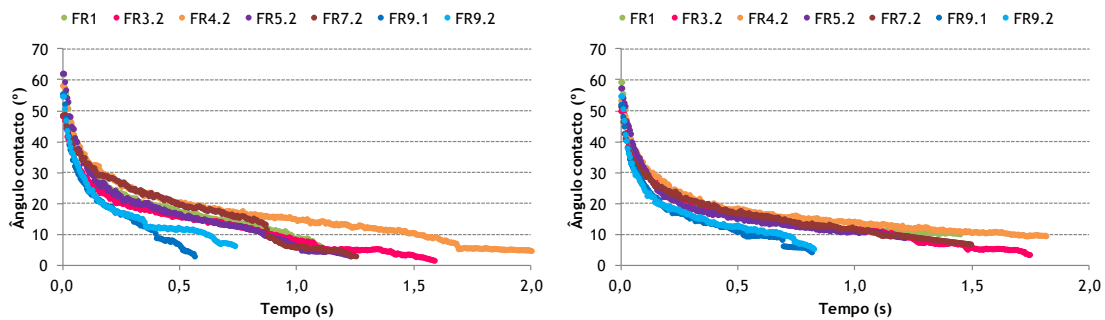


Figura 5.21 - Evolução do ângulo de contacto formado entre as gotas de tinta magenta Lexmark X-8350 (à esquerda) e HP Photosmart B8850 (à direita) e a superfície dos vários papéis analisados.

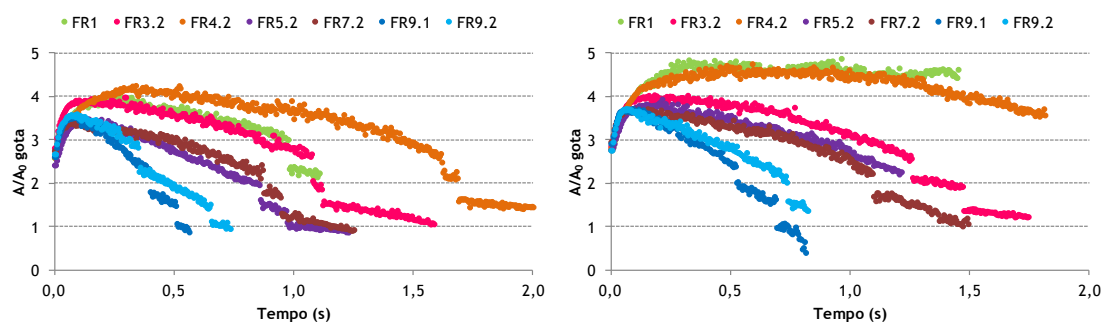


Figura 5.22 - Evolução da área, normalizada, das gotas de tinta magenta Lexmark X-8350 (à esquerda) e HP Photosmart B8850 (à direita) e a superfície dos vários papéis analisados.

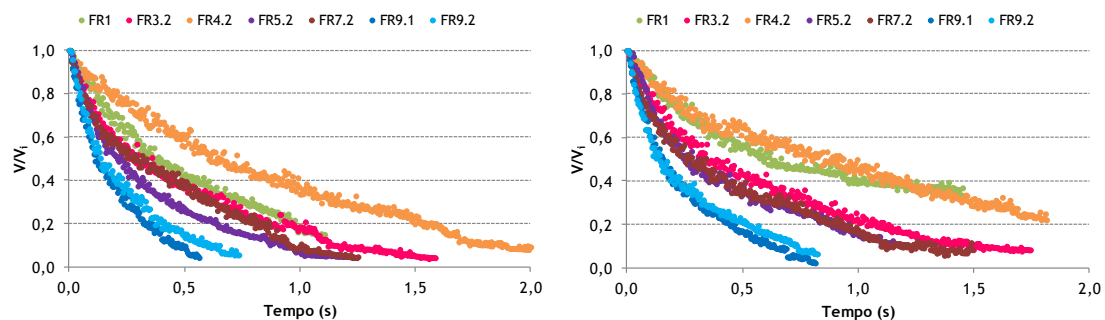


Figura 5.23 - Variação do volume, normalizado, das gotas de tinta magenta Lexmark X-8350 (à esquerda) e HP Photosmart B8850 (à direita) nos papéis analisados.

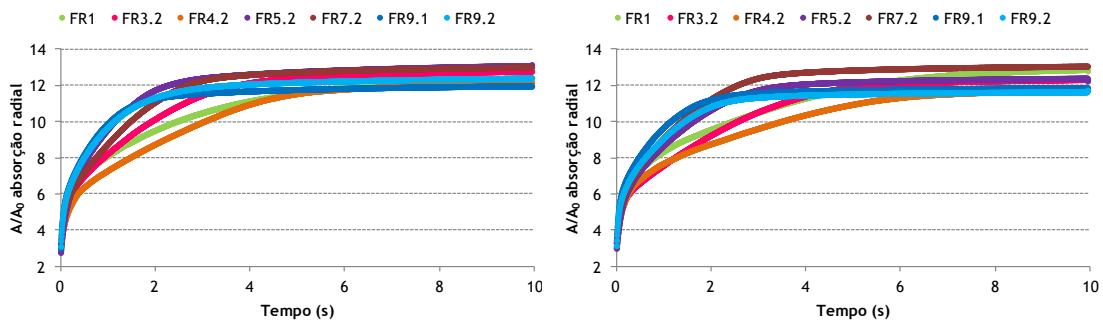


Figura 5.24 - Evolução da área de absorção radial, normalizada, para as gotas de tinta magenta Lexmark X-8350 (à esquerda) e HP Photosmart B8850 (à direita), nos diferentes papéis.

Na figura 5.25, estão representados os valores iniciais do ângulo de contacto e da área de espalhamento da gota (valores apresentados na tabela V.2 do Anexo V).

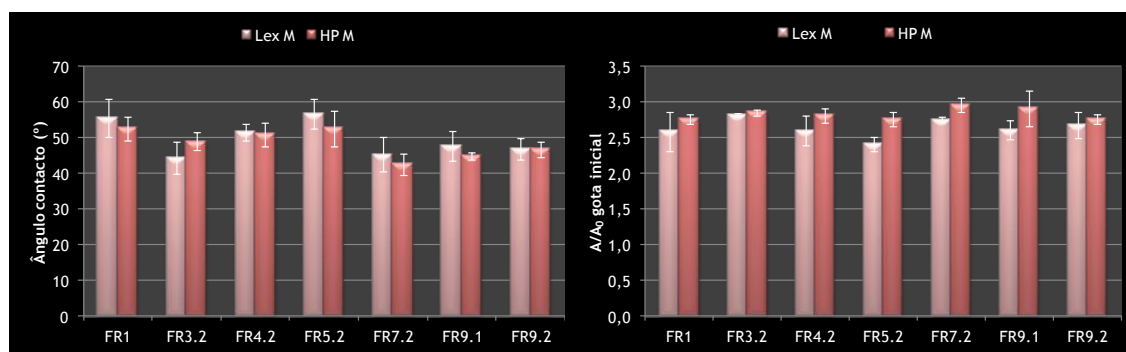


Figura 5.25 - Valores iniciais do ângulo de contacto e da área normalizada da gota de tinta magenta Lexmark X-8350 e HP Photosmart B8850, obtidos nos papéis analisados.

Nesta figura, verifica-se que nos papéis FR1 e FR5.2, o ângulo de contacto é ligeiramente superior ao obtido nos restantes, correspondendo a um valor de área de espalhamento da gota ligeiramente inferior. O ângulo de contacto formado entre as tintas magenta e a superfície dos diferentes papéis é inferior ao ângulo de contacto formado pelas tintas pretas, com exceção da combinação papel FR1/tinta Lexmark (figuras 5.9 e 5.25). Contudo, esta diferença é mais acentuada entre as tintas HP Photosmart do que entre as tintas Lexmark. Esta diferença repercute-se na área de espalhamento da gota, observando-se um aumento significativo do valor deste parâmetro quando se usa a tinta magenta HP Photosmart, face à correspondente tinta preta. Relativamente à tinta magenta Lexmark, o valor da área de espalhamento da gota é apenas ligeiramente inferior ao obtido com a tinta preta. Destes resultados, conclui-se que o espalhamento da gota de tinta magenta HP Photosmart é superior ao verificado para as restantes tintas. Por outro lado, ao contrário da tendência encontrada para as tintas pretas, onde a tinta HP Photosmart origina valores de ângulo de contacto superiores aos da Lexmark em todos os papéis, no caso das tintas magenta, esta superioridade só se regista em alguns papéis. De acordo com o número de Oh (tabela 5.6), seria esperado que na fase inicial de espalhamento de gotas incidentes onde domina a inércia

( $Re$  e  $We > 1$ ), a tinta magenta HP Photosmart causasse maior resistência ao espalhamento do que a Lexmark, resultando numa menor área da gota. O facto dos resultados não corresponderem ao esperado, pode dever-se ao efeito das forças capilares presentes desde o instante em que a gota atinge a superfície do papel, como já foi referido anteriormente para a tinta preta. Uma vez que a capilaridade é influenciada pela tensão superficial da tinta, e dado que, a tinta magenta HP Photosmart apresenta o valor de tensão superficial inferior, é possível que o efeito da capilaridade seja superior para esta tinta. Esta conclusão é reforçada pelos resultados obtidos para a área de espalhamento máximo da gota, em que o valor obtido é superior com a tinta HP Photosmart em todos os papéis (figura 5.26).

Tabela 5.6 - Números de  $Re$ ,  $We$  e  $Oh$  obtidos nos ensaios realizados com a tinta magenta das impressoras Lexmark X-8350 e HP Photosmart B8850.

Papel	Re		We		Oh	
	Lex	HP	Lex	HP	Lex	HP
FR1	101	103	10	18	0,031	0,041
FR3.2	116	104	12	18	0,029	0,041
FR4.2	106	103	11	18	0,031	0,041
FR5.2	106	103	11	18	0,031	0,041
FR7.2	103	101	10	17	0,031	0,041
FR9.1	101	97	10	16	0,031	0,042
FR9.2	110	98	11	17	0,030	0,042

A figura 5.26 mostra que a área de espalhamento máximo das gotas de tinta magenta é ligeiramente superior nos papéis FR1, FR3.2 e FR4.2. Ao contrário do que se verificou relativamente às tintas pretas, a energia de superfície dos papéis parece não ter um efeito determinante sobre este parâmetro no caso das tintas magenta. Contudo, obteve-se uma forte correlação linear entre a permeabilidade ao ar e a área de espalhamento máximo da gota como mostra a figura 5.27. Este resultado vai de encontro ao já mencionado anteriormente, aquando da análise das figuras 5.22 e 5.23. A rápida absorção das tintas magenta influencia o comportamento da gota à superfície, isto é, quanto mais rápido a tinta penetra na estrutura do papel, menor é a tendência para a gota se espalhar, limitando assim o seu espalhamento máximo. Holman *et al.* (2002) concluiu que uma absorção rápida deixa menos tempo para que a gota possa espalhar-se. Recorde-se que, no estudo com as tintas pretas, o papel FR1 originava o valor superior para o espalhamento máximo da gota de tinta, resultante da combinação entre elevada energia de superfície, significativa componente polar e baixa permeabilidade ao ar.

Relativamente à área de absorção radial no final dos 10 s de ensaio (figura 5.26 à direita), não se registam diferenças significativas entre os papéis. Contudo, para tempos curtos de ensaio, observam-se diferenças na evolução da área de absorção radial com o tempo,

obtendo-se um aumento mais lento desta área para os papéis FR1, FR3.2 e FR4.2 (figura 5.24). Este resultado coincide com a menor permeabilidade ao ar encontrada para estes papéis, o que poderá originar maior absorção na superfície do papel. Para além disso, não é notória a influência individualizada dos parâmetros físico-químicos.

Quando se compara a área de absorção radial final obtida com as tintas magenta e as tintas pretas (figuras 5.11 e 5.26), verifica-se que, de acordo com o esperado, as primeiras originam valores superiores devido à menor tensão superficial.

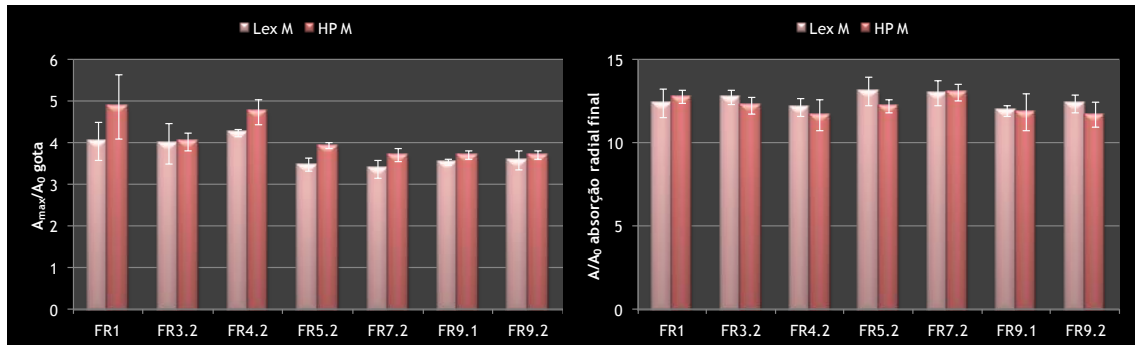


Figura 5.26 - Área de espalhamento máximo da gota e área de absorção radial final (normalizadas), para os ensaios efetuados com a tinta magenta Lexmark X-8350 e HP Photosmart B8850, nos vários papéis (valores na tabela V.2 do Anexo V).

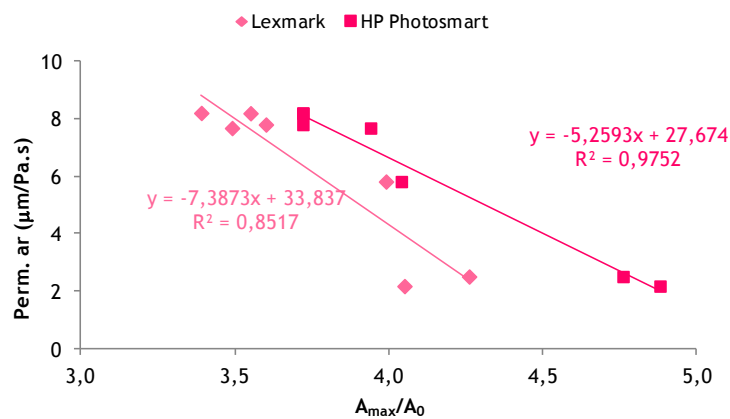


Figura 5.27 - Permeabilidade ao ar versus área de espalhamento máximo da gota tinta magenta Lexmark X-8350 e HP Photosmart B8850.

A análise das secções transversais da área do papel onde foi aplicada a gota de tinta magenta, permitiu verificar que o perfil de penetração de ambas as tintas nos diferentes papéis analisados é cilíndrico. A figura 5.28 mostra as imagens das secções transversais obtidas no centro da área ocupada pela tinta, em alguns dos papéis. De referir que, as imagens foram adquiridas com uma câmara monocromática, sendo representadas em níveis de cinzento.

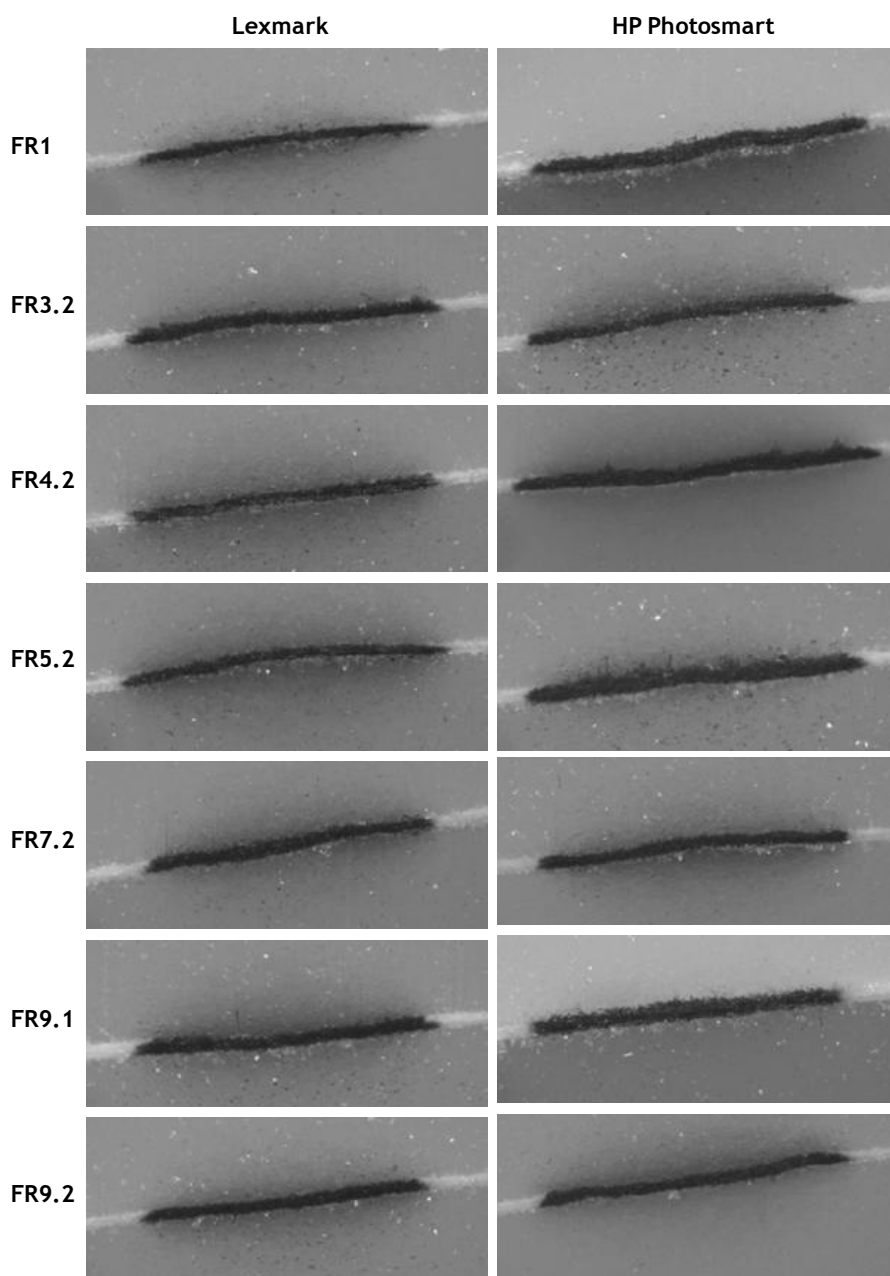


Figura 5.28 - Imagens das secções transversais obtidas no centro da área ocupada pela gota de tinta magenta após secagem, nos papéis analisados.

A profundidade de penetração das gotas de tinta foi calculada de acordo com a equação 5.7. Na figura 5.29 pode observar-se a evolução da profundidade de penetração da tinta nos papéis analisados. À semelhança do que sucedia no estudo de penetração da tinta preta, também no caso da tinta magenta, a profundidade de penetração obtida é inferior à observada nas secções transversais. As causas para as diferenças encontradas foram mencionadas no subcapítulo 5.3.3.

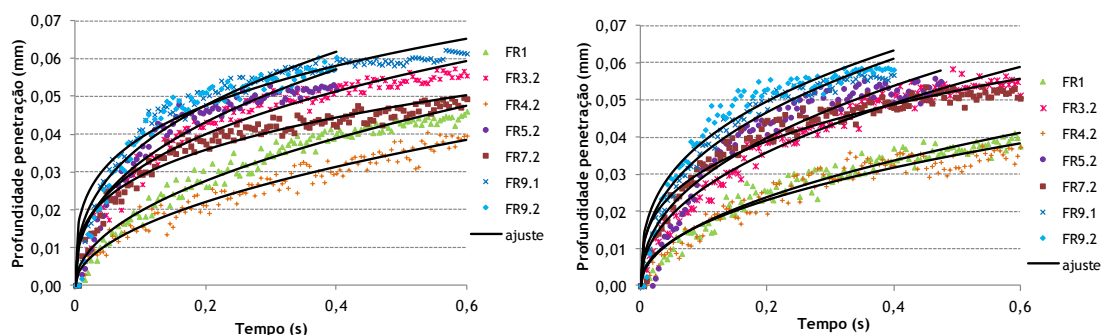


Figura 5.29 - Evolução da profundidade de penetração da gota de tinta magenta Lexmark X-8350 (à esquerda) e HP Photosmart B8850 (à direita) nos vários papéis.

A partir do ajuste da equação 5.8 aos valores de profundidade de penetração calculados, obtiveram-se os valores das constantes  $k$  e  $a$  (tabela 5.7). Dos papéis analisados, o papel FR4.2 apresenta o menor valor de  $k$  com ambas as tintas. Relativamente à constante  $a$  verifica-se que esta é igual ou inferior a 0,50, indicando uma variação da profundidade de penetração rápida no início, sendo depois atenuada à medida que o processo de penetração decorre. À semelhança do que acontece com as tintas pretas, a evolução da profundidade de penetração com o tempo relaciona-se moderadamente com a permeabilidade ao ar dos papéis, como pode ser observado na figura 5.30. Em papéis com maior permeabilidade ao ar, a velocidade inicial de penetração tende a ser mais elevada.

Tabela 5.7 - Valores das constantes  $k$  e  $a$ , obtidas a partir do ajuste aos valores de profundidade de penetração da tinta magenta.

Papel	Lexmark		HP Photosmart	
	$k$	$a$	$k$	$a$
FR1	0,061	0,49	0,053	0,50
FR3.2	0,071	0,36	0,074	0,45
FR4.2	0,050	0,50	0,048	0,46
FR5.2	0,083	0,40	0,084	0,45
FR7.2	0,059	0,31	0,066	0,33
FR9.1	0,075	0,29	0,087	0,39
FR9.2	0,087	0,37	0,087	0,35

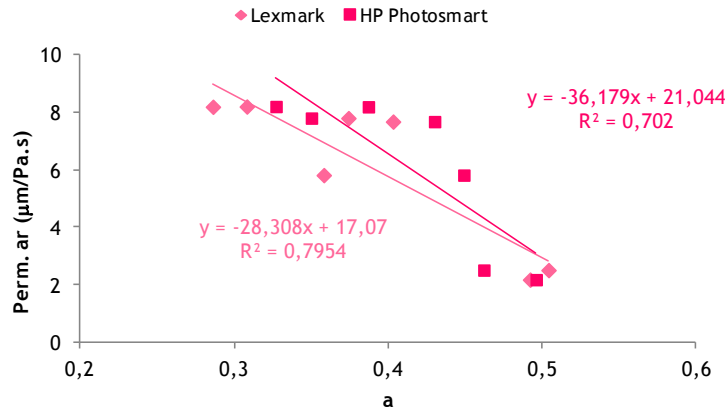


Figura 5.30 - Relação entre a permeabilidade ao ar dos papéis e a constante  $a$ , indicativa da evolução da profundidade de penetração da tinta magenta com o tempo.

É de referir que, apesar da substância que confere a cor da tinta magenta ser de natureza distinta (corante na tinta Lexmark e pigmento na tinta HP Photosmart), não são notadas diferenças significativas na dinâmica de penetração entre as duas tintas. Este resultado está em desacordo relativamente ao encontrado por Desie *et al.* (2004) em que para a tinta base pigmento, estes autores verificaram a aglomeração do pigmento na superfície de um material microporoso, imediatamente após o impacto e o espalhamento inicial. Assim, o bolo filtrante formado na superfície limita a passagem do veículo da tinta o que resulta em tempos de absorção mais longos.

Relativamente ao estudo da dinâmica de interação tinta/papel realizado com as tintas magenta, não se obteve qualquer relação com o ganho do ponto nem com as propriedades de cor. Este resultado pode dever-se ao efeito simultâneo do espalhamento e da absorção, não sendo por isso possível relacionar, individualmente, os parâmetros resultantes de cada um dos processos com os parâmetros de qualidade de impressão. Por outro lado, dado que a tinta magenta da Lexmark é base corante, as interações químicas entre o corante e o papel serão preponderantes face às propriedades de absorção e espalhamento, no que se refere aos parâmetros de cor.

## 5.4 - Conclusões

Os ensaios de avaliação da dinâmica de interação tinta/papel foram realizados em sete papéis modificados quimicamente, os quais evidenciaram diferenças nas propriedades físico-químicas e na aptidão à impressão *inkjet*. Foram usadas as tintas preto e magenta dos tinteiros das impressoras Lexmark-X8350 e HP Photosmart B8850. As tintas foram selecionadas atendendo ao valor da tensão superficial (tinta preta vs tinta de cor) e à natureza da substância que confere cor (pigmento vs corante).

Dado que as gotas de tinta não são depositadas na superfície do papel, mas sim ejetadas com uma velocidade média de 0,67 m/s, verificou-se através dos números de Re e We que o espalhamento inicial da gota é dominado pela inércia. Segue-se depois um regime de espalhamento mais lento controlado pelas forças capilares. Contudo, os resultados iniciais parecem já refletir o efeito das forças capilares.

Relativamente aos ensaios realizados com a tinta preta, verificou-se que no início do processo de espalhamento, dominado pela inércia, a viscosidade causa maior resistência ao espalhamento do que a tensão superficial. Assim, a tinta preta HP Photosmart origina maior ângulo de contacto inicial consequência do menor espalhamento da gota, comparativamente à tinta preta Lexmark. À medida que o espalhamento prossegue, as forças capilares dominam e a tensão superficial assume um papel importante, atenuando as diferenças de espalhamento entre as duas tintas. Quanto aos papéis, verificou-se que têm comportamentos distintos no que concerne ao espalhamento da gota de tinta. O papel FR4.2 é o que menos interage com ambas as tintas. Os resultados encontrados evidenciam a importância dos parâmetros físico-químicos no espalhamento da gota de tinta preta. Um papel com baixa energia de superfície interage fracamente com a tinta, limitando o espalhamento. Pelo contrário, em papéis com elevada energia de superfície, o espalhamento da gota de tinta preta é elevado. O papel FR1 originou o valor superior da área de espalhamento máximo da gota. Este papel apresenta, simultaneamente, baixa permeabilidade ao ar, energia de superfície relativamente elevada e componente polar significativa. Deste modo, pode afirmar-se que um papel com baixa permeabilidade e com energia de superfície relativamente elevada, na sua interação com a tinta, o espalhamento é favorecido face à absorção. O mesmo sucede nos ensaios realizados com as tintas magenta. Todos os papéis, independentemente das suas propriedades físico-químicas, interagem fortemente com ambas as tintas, verificando-se que, nos que possuem menor permeabilidade ao ar, a área de espalhamento máximo é superior. Assim, contrariamente ao que acontece com a tinta preta, a energia de superfície dos papéis parece não ter influência no espalhamento das gotas de tinta magenta, sendo este determinado pela permeabilidade.

Nos vários ensaios realizados, obteve-se uma boa correlação entre os valores experimentais e o ajuste à lei de potência que descreve a cinética de espalhamento das gotas de tinta preta.

Relativamente à absorção da tinta, esta pode ocorrer quer na superfície, quer na espessura do papel. A absorção na superfície é dada pela área de absorção radial. Por sua vez, a evolução da profundidade de penetração da tinta, foi calculada tendo em conta a distribuição da tinta na estrutura do papel acedida a partir de imagens da secção transversal da área ocupada pela gota após secagem. Verificou-se que, apenas as combinações tinta preta Lexmark/papel FR1 e tinta preta HP/papel FR4.2, dão origem a perfis de penetração parabólicos. Para as restantes combinações tinta/papel, incluindo as tintas magenta, a

penetração da tinta tem um perfil cilíndrico. Observou-se também que a única combinação onde a tinta não penetra toda a espessura do papel é a tinta preta Lexmark/papel FR4.2.

O ajuste da equação  $d(t) = kt^a$  aos valores calculados para a profundidade de penetração ao longo do tempo, mostrou que, a variação da profundidade de penetração é rápida no início, notando-se uma desaceleração ao longo do tempo, para as diferentes combinações tinta/papel analisadas. A exceção a esta tendência verifica-se para a tinta preta HP Photosmart no papel FR4.2, em que a profundidade de penetração varia linearmente com o tempo. Conclui-se que, a constante  $a$  obtida a partir do ajuste, relaciona-se inversamente com a permeabilidade ao ar, isto é, papéis com menor permeabilidade ao ar apresentam variação da profundidade de penetração mais lenta e constante ao longo do tempo. Contudo, dado que o coeficiente de correlação entre estas duas propriedades é moderado, supõe-se que os parâmetros físico-químicos interfiram também no processo de penetração. Salienta-se o facto de, apesar da tinta magenta Lexmark ser base corante e a HP Photosmart ser base pigmento, não se registaram diferenças significativas no comportamento de absorção das tintas.

No que concerne ao efeito das características porosimétricas determinadas por porosimetria de mercúrio, sobre o processo de espalhamento e absorção da tinta, nenhuma correlação foi encontrada. Deste modo, nos ensaios realizados, parece ser mais importante a conectividade entre os poros, do que propriamente a porosidade total ou o tamanho médio de poro.

Verificou-se ainda, que a área de espalhamento máximo das gotas de tinta preta encontra correspondência direta com a largura e *raggedness* da linha e com o ganho do ponto preto. Relativamente às densidades óticas de impressão do preto e do magenta, nenhuma correlação foi encontrada com os parâmetros resultantes da dinâmica de interação tinta/papel, possivelmente devido ao efeito conjunto do espalhamento e da absorção.

## Capítulo 6 - Conclusões gerais e perspectivas

O principal objetivo desta tese consistiu em determinar os fenômenos de interação tinta/papel que contribuem para a qualidade de impressão *inkjet*. A fim de alcançar com êxito o objetivo proposto, várias tarefas foram concretizadas. Em particular, este trabalho envolveu a modificação química da superfície do papel; a caracterização das propriedades estruturais e de superfície dos papéis modificados; a impressão e medição dos parâmetros técnicos de avaliação da qualidade de impressão; e finalmente, o estudo da dinâmica de interação entre gotas de tinta e a superfície de alguns dos papéis modificados.

A modificação química, gerada pela aplicação de diferentes compostos químicos comerciais na superfície do papel base, permitiu obter papéis com propriedades químicas diferenciadas. Verificou-se que a aplicação dos compostos SB3-14, Tween<sup>®</sup> 40 e CTAB originam papéis em que a componente polar da energia de superfície predomina. Papéis modificados com alginato de sódio (FR2), PEI (FR5.x) ou THAM (FR6.x), são praticamente apolares. Nos papéis modificados com amido (FR1), poli-DADMAC (FR4.x) e Brij<sup>®</sup> S100 (FR9.x), existe um maior equilíbrio entre a componente polar e a componente dispersiva da energia de superfície. A caracterização química por XPS permitiu concluir que o carbono e o oxigênio são os elementos predominantes na superfície dos papéis. Verificou-se também a presença de azoto em todos os papéis. No entanto, a identificação dos grupos químicos envolvidos no azoto detectado permitiu concluir que, nos papéis modificados com SB3-14 (FR3.x), poli-DADMAC (FR4.x) e CTAB (FR7.x), este elemento resulta essencialmente dos grupos funcionais que contêm carga catiônica. A desconvolução dos espectros XPS na região dos picos C1s permitiu verificar que as ligações do tipo C2 (C-O) são dominantes em todos os papéis. Contudo, dependendo da estrutura química do composto aplicado, observaram-se variações nas percentagens relativas dos vários tipos de ligação do carbono. Os compostos SB3-14, poli-DADMAC e CTAB originaram um aumento das ligações C1 (C-C; C-H; C=C), resultante das longas cadeias hidrocarbonadas, ou no caso do poli-DADMAC, da estrutura em anéis incluídos na cadeia principal. Por sua vez, a aplicação do Brij<sup>®</sup> S100 e do alginato de sódio ocasionaram um aumento das ligações C2 e C4 (O-C=O), respetivamente.

Relativamente às propriedades estruturais e de superfície como espessura, porosidade aparente, permeabilidade ao ar, lisura Bekk e parâmetros topográficos, conclui-se que as modificações realizadas têm um impacto reduzido nestas propriedades. Estes resultados são devidos à baixa gramagem de formulação aplicada (0,4-4,9 g/m<sup>2</sup>), a qual não é suficiente para cobrir uniformemente a superfície do papel. A quantidade de formulação depositada depende da viscosidade da própria formulação, e no caso do alginato de sódio (FR2), é função do baixo teor de sólidos usado. Verificou-se, no entanto, que os papéis com maior gramagem de formulação aplicada (FR1 e FR4.x) são os que possuem menor porosidade aparente e

permeabilidade ao ar, indiciando a oclusão de alguns poros. Por outro lado, os resultados obtidos indiciam que a formulação de amido penetra na estrutura do papel.

As propriedades óticas dos papéis foram também avaliadas, tendo-se observado que a opacidade é idêntica em todos os papéis. Relativamente à brancura, o papel modificado com PEI (FR5.x) origina um valor de brancura inferior ao registado nos restantes papéis, consequência da cor amarelada apresentada por este composto, principalmente após a acidificação.

A análise de penetração dinâmica da água mostrou que a molhagem da superfície dos diferentes papéis é instantânea. Apesar da velocidade de penetração ser elevada para todos os papéis, este ensaio permitiu agrupar os papéis em dois conjuntos, dependendo da velocidade. Verificou-se que, em geral, os papéis que originam velocidade de penetração da água superior são os que possuem maior componente polar da energia de superfície. Contudo, o papel modificado com amido, apesar de possuir componente polar significativa, origina menor velocidade de penetração, possivelmente devido à estrutura mais fechada, evidenciada pela baixa porosidade aparente e permeabilidade ao ar. O papel modificado com alginato de sódio apresentou alterações na estrutura no decorrer do ensaio, muito provavelmente devido a intumescimento.

A impressão dos papéis nas duas impressoras *inkjet*, e a subsequente avaliação da qualidade de impressão, mostrou que os papéis modificados têm aptidão para a impressão diferenciada. Para além disso, a aptidão à impressão depende também da impressora usada, pois existem papéis que originam elevada capacidade de reprodução de cor quando impressos na impressora Lexmark X-8350, e ocasionam baixa área *gamut* quando impressos na impressora HP Photosmart B8850. Exemplos destes papéis são o FR3.x, FR8.x e FR9.2. Os resultados obtidos indicam que as propriedades do papel que influenciam a capacidade de reprodução de cor são diferentes, consoante a tinta é base corante ou base pigmento. A elevada componente polar parece ter um efeito positivo quando os papéis são impressos numa impressora que utiliza tintas base corante. Pelo contrário, quando a impressora utiliza tintas base pigmento, os papéis com componente polar muito elevada tendem a originar menor área *gamut*. Contudo, a análise de componentes principais mostrou que as propriedades de cor relacionam-se fortemente com os parâmetros físico-químicos no caso das tintas base corante, enquanto que no caso das tintas base pigmento, relacionam-se fracamente com os parâmetros físico-químicos do papel e com a molhabilidade.

Verificou-se que os papéis com maior componente polar possuem simultaneamente carga catiónica. Assim, o bom desempenho destes papéis ao nível da cor, quando impressos com tintas base corante, pode não se dever apenas ao efeito da componente polar, mas ser resultado das interações eletrostáticas entre os grupos aniónicos da tinta e os grupos catiónicos na superfície do papel. Estas interações eletrostáticas permitem reter o corante mais à superfície do papel, contribuindo para um melhor resultado em termos de cor. No que concerne à densidade ótica de impressão das tintas base pigmento, verificou-se que, uma

menor energia de superfície parece ser benéfica, impedindo a tinta de se espalhar e de penetrar no papel. Estes resultados evidenciam a importância de reter a substância que confere cor na superfície do papel, sem ocorrer absorção nem espalhamento. O mecanismo pelo qual é efetuada essa retenção depende da natureza da substância. O corante fixa-se principalmente por interações iônicas, podendo também ocorrer ligações de hidrogênio e forças de van der Waals, enquanto que o pigmento permanece na superfície devido à fraca interação entre a tinta e o papel, resultante da baixa energia de superfície.

Ainda, relativamente às propriedades de cor, verificou-se que os papéis modificados com amido ou com alginato de sódio conduziram a resultados discordantes das tendências gerais. O papel modificado com amido originou um valor de área *gamut* relativamente baixo comparativamente aos outros papéis modificados. Para este resultado contribuiu a falta de uniformidade da área impressa, possivelmente devido à absorção preferencial da tinta através dos locais onde o amido penetrou. Este problema é mais significativo quando a impressão é realizada na impressora HP Photosmart, devido à menor tensão superficial das tintas utilizadas por esta impressora. Quanto ao papel modificado com alginato, a capacidade de reprodução de cor obtida é bastante fraca, sendo provavelmente resultado do intumescimento do alginato, ocorrendo assim, a ocultação do corante ou do pigmento. Observou-se também que a menor brancura apresentada pelo papel modificado com PEI (FR5.x), influencia negativamente esta propriedade, sendo este efeito mais notório na impressão realizada com tintas base corante.

Relativamente aos parâmetros de avaliação da qualidade das linhas e dos pontos, nomeadamente largura de linha, ICB e ganho do ponto preto, observou-se que os papéis com melhor desempenho são os mesmos em que se obtém elevada densidade de impressão do preto. Uma certa microrrugosidade, avaliada pelos parâmetros  $R_a$  e  $R_q$ , parece limitar o espalhamento irregular da tinta preta devido aos fenómenos de capilaridade, obtendo-se menor *raggedness*. No caso da impressão realizada na impressora HP Photosmart, a microrrugosidade limita também o alargamento da linha e o ganho do ponto preto. Quanto ao *blur*, verificou-se que a modificação da superfície do papel teve um efeito prejudicial sobre este parâmetro, provavelmente devido ao aumento da rugosidade resultante da molhagem do papel.

O papel modificado com poli-DADMAC (FR4.x) é o que exhibe melhor desempenho com ambas as impressoras, originando elevada área *gamut* e densidade de impressão do preto, alargamento da linha limitado com boa definição (*blur*) e contornos regulares (*raggedness*), e reduzida mistura entre cores adjacentes (ICB). Este papel reúne todas as propriedades benéficas para a retenção de corantes e de pigmentos, sendo elas: alguma rugosidade, baixa energia de superfície, componente polar significativa e carga catiónica.

O estudo da dinâmica de interação entre a tinta e o papel envolveu a ejeção de gotas de tinta preta e magenta dos tinteiros das impressoras Lexmark X-8350 e HP Photosmart B8850, sobre a superfície de alguns dos papéis modificados. Os ensaios realizados mostraram a existência

de um regime inicial de espalhamento da gota dominado pela inércia. Esta primeira fase ocorre num curto período de tempo, após o impacto da gota, seguindo-se um segundo regime, mais lento, dominado pelas forças capilares. Nos ensaios realizados com as gotas de tinta preta, verificou-se que no início, o processo de espalhamento é mais controlado pela viscosidade do que pela tensão superficial, pois o valor da área de espalhamento da gota é maior para a tinta HP Photosmart, a qual possui maior viscosidade. Apesar da tensão superficial se tornar mais efetiva à medida que o espalhamento prossegue, esta propriedade tem alguma importância no início do processo. No papel FR4.2, o espalhamento da gota de tinta é mínimo, dado que este papel possui baixa energia de superfície, interagindo em menor grau com a tinta preta. Em papéis com elevada energia de superfície, o espalhamento da gota é mais elevado. O valor de espalhamento máximo da gota é superior no papel FR1, devido à conjugação das seguintes propriedades: elevada energia de superfície, componente polar significativa e baixa permeabilidade ao ar. Concluiu-se que em papéis com baixa permeabilidade e que tenham afinidade pelas tintas, o espalhamento da gota está favorecido face à absorção. A baixa permeabilidade ao ar é determinante no espalhamento das gotas de tinta magenta, ao contrário do que se verificou relativamente às tintas pretas, onde as propriedades físico-químicas do papel são primordiais.

Relativamente à absorção das gotas de tinta preta, os papéis FR3.2 e FR9.2 destacaram-se por apresentarem elevada absorção, tendo-se obtido uma área de absorção radial superior à dos restantes papéis. Nestes casos, em que a absorção é muito elevada, a tinta HP Photosmart é absorvida em maior extensão do que a tinta Lexmark, presumivelmente devido à menor tensão superficial.

Relativamente ao perfil de penetração da tinta na estrutura do papel, verificou-se que as diferentes combinações tinta/papel originaram perfis cilíndricos com exceção da tinta preta Lexmark/papel FR1 e tinta preta HP/papel FR4.2 que apresentaram perfis paraboloides. A evolução da profundidade de penetração da tinta na espessura do papel mostrou que a variação da profundidade de penetração é mais rápida no início e desacelera à medida que o processo decorre. A tinta preta HP Photosmart no papel FR4.2 representa uma exceção a esta tendência, pois a evolução da profundidade de penetração da tinta é linear ao longo do tempo. A evolução da profundidade de penetração da tinta, dada pelo valor da constante  $a$ , evidenciou alguma influência da permeabilidade ao ar, tendo-se verificado que é mais lenta e constante ao longo do tempo, em papéis com menor permeabilidade. Contudo, dado que o coeficiente de correlação entre os dois parâmetros é apenas moderado, poderão existir outras variáveis a interferir no processo de penetração, nomeadamente os parâmetros físico-químicos. Salienta-se o facto de não ter sido encontrada qualquer correlação entre os parâmetros de absorção e as propriedades porosimétricas acedidas por porosimetria de mercúrio. Possivelmente, a conectividade entre os poros é mais relevante na absorção da tinta do que a porosidade total ou o tamanho médio de poro, tendo em conta as diferenças pouco significativas encontradas para estes parâmetros nos papéis modificados.

Dos diferentes parâmetros resultantes da dinâmica de interação, verificou-se que apenas a área de espalhamento máximo das gotas de tinta preta se correlaciona diretamente com a largura e o *raggedness* da linha e com o ganho do ponto preto. Nenhuma correlação foi encontrada para as densidades óticas de impressão do preto e do magenta, possivelmente devido ao efeito combinado do espalhamento e da absorção da tinta. Contudo, os papéis que mostraram comportamentos extremos relativamente à absorção das gotas de tinta preta, apresentaram também valores extremos de densidade ótica de impressão do preto.

O facto de o volume da gota de tinta utilizado nos ensaios de interação tinta/papel ser aproximadamente  $10^6$  vezes superior ao empregue na impressão *inkjet*, poderá influenciar o processo de espalhamento e, principalmente, o processo de absorção, pois o elevado volume de tinta usado nos ensaios satura rapidamente a maioria dos papéis estudados.

Apesar do principal objetivo desta tese ter sido alcançado, seria interessante a continuidade deste trabalho, a fim de responder a algumas dúvidas que não ficaram totalmente esclarecidas. Nomeadamente, no que concerne às diferenças de interação entre a tinta e os papéis FR9.1 e FR9.2. A caracterização das propriedades estruturais e de superfície destes papéis não evidenciou diferenças significativas que permitam explicar o comportamento diferenciado face à absorção da tinta. Assim, seria importante uma maior exploração da técnica de porosimetria de mercúrio, com o objetivo de aprofundar a caracterização da estrutura dos papéis, determinando parâmetros como a permeabilidade ou a tortuosidade, os quais determinam o transporte de fluídos.

Seria igualmente vantajoso dispor de um sistema que permitisse ejetar gotas cujo volume e velocidade fossem mais próximos dos valores usados pelas cabeças de impressão. Deste modo, a dinâmica de interação tinta/papel poderia ser avaliada numa escala idêntica à usada na impressão.

Por outro lado, relacionar a densidade de impressão e a área *gamut* com os resultados obtidos quer na medição da penetração da tinta nas áreas sólidas impressas, quer na avaliação da dinâmica de interação tinta/papel usando gotas na ordem dos picolitros, permitiria aprofundar os conhecimentos relativos aos diferentes fenómenos que governam a qualidade de impressão.

## Referências

Adão MHVC, Saramago BJVS e Fernandes AC (1999) Estimation of the surface properties of styrene-acrylonitrile random copolymers from contact angle measurements. **J. Colloid Interface Sci.** 217, 94-106.

Adobe, Em: [http://dba.med.sc.edu/price/irf/Adobe\\_tg/models/cielab.html](http://dba.med.sc.edu/price/irf/Adobe_tg/models/cielab.html) consultado em 28/05/2012.

Alleborn N e Raszillier H (2004) Spreading and sorption of a droplet on a porous substrate. **Chem. Eng. Sci.** 59, 2071-2088.

Alleborn N e Raszillier H (2007) Dynamics of films and droplets spreading on porous substrates. **TAPPI J.** 6(3), 16-23.

Amaral JP, Sousa APM, Oliveira NJ, Mendes AO, Sousa SCL, Fiadeiro PT e Ramos AMM (2011) Dinâmica da interação tinta/papel na impressão inkjet. Simpósio 2011 Unidade de Materiais Têxteis e Papeleiros, Universidade da Beira Interior, Covilhã, Portugal.

Andersson C, Järnström L e Mesic B (2003) Distribution of starch and hydrophobic sizing agents. Proc. 5<sup>th</sup> International Paper and Coating Chemistry Symposium, Montreal, Canadá.

Angélico D, Reis M, Costa R, Saraiva P e Ataíde J (2005) Profilometry: a technique to characterize paper surface. XIX Encontro Nacional Tecnicelpa, Tomar, Portugal.

Angellier H, Molina-Boisseau S, Belgacem MN e Dufresne A (2005) Surface chemical modification of waxy maize starch nanocrystals. **Langmuir** 21(1), 2425-2433.

Apel-Paz M e Marmur A (1999) Spreading of liquids on rough surfaces. **Colloids Surf., A** 146, 273-279.

Ashori A, Raverty WD, Vanderhoek N e Ward JV (2008) Surface topography of kenaf (*Hibiscus cannabinus*) sized papers. **Bioresour. Technol.** 99, 404-410.

Attané P, Girard F e Morin V (2007) An energy balance approach of the dynamics of drop impact on a solid surface. **Phys. Fluids** 19, 012101.

Auhorn WJ (2006) Chemical additives. Em: Holik H (ed) **Handbook of paper and board**. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. Cap. 3. p. 62-149.

Auxilio AR, Andrews PC, Junk PC e Spiccia L (2010) Adsorption of ink-jet inks and anionic dyes onto Mg-Al-NO<sub>3</sub> layered double hydroxides of variable Mg:Al molar ratio. **Aust. J. Chem.** 63, 83-91.

- Bailey DF e Bown R (1990) A European view of the use of pigments at the size press. **Tappi J.** September, 131-136.
- Barker LJ, de Pierne OS, Proverb RJ e Wasser RB (1994) Image bleed in color ink-jet printing of plain paper. Em: *Color Hard Copy and Graphic Arts III*, Proc. SPIE, Vol. 2171, p. 121-125.
- Batten Jr. GL (1995) The effects of SMA surface sizes on paper end-use properties. **Tappi J.** 78(1), 142-146.
- Daniel RC e Berg J (2006) Spreading on and penetration into thin, permeable print media: application to ink-jet printing. **Adv. Colloid Interface Sci.** 123-126, 439-469.
- Bodurtha pA, Matthews GP, Kettle JP e Roy IM (2005) Influence of anisotropy on the dynamic wetting and permeation of paper coatings. **J. Colloid Interface Sci.** 283, 171-189.
- Bordenave N, Grelier S e Coma V (2010) Hydrophobization and antimicrobial activity of chitosan and paper-based packaging material. **Biomacromolecules** 11, 88-96.
- Bouchon M (2004) Étude de l'influence des phénomènes de mouillage sur la pénétration de léau dans le papier aux temps courts. Tese de Doutoramento, Institut National Polytechnique de Grenoble, Grenoble, França.
- Boylan JB (1997) Using polyvinyl alcohol in ink-jet printing paper. **TAPPI J.** 80(1), 68-70.
- Breda JP (2001) Estudo do efeito da composição da mistura fibrosa na qualidade de impressão com jacto de tinta. Tese de mestrado, Universidade da Beira Interior, Covilhã, Portugal.
- Briggs JC, Klein AH e Tse M-K (1999) Applications of ISO-13660, a new international standard for objective print quality evaluation. Em: Proc. Japan Hardcopy'99, Tokyo, Japão.
- Bruun S-E (2000) Starch. Em: Gullichesen J e Paulapuro H (eds.) **Papermaking science and technology: Pigment coating and surface sizing of paper.** Book 11, Cap. 16, Fapet Oy, Finlândia, p. 241-250.
- Butt H-J, Graf K e Kappl M (2003) Surfactants, micelles, emulsions, and foams. Em: **Physics and Chemistry of Interfaces.** Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, Weinheim, Alemanha.
- Carr K (2000) Dyes for ink jet printing. Em: Freeman HS e Peters AT (eds) **Colorants for non-textile applications.** Elsevier Science B.V.
- Carvalho MG, Santos JMRCA, Martins AA e Figueiredo MM (2005) The effects of beating, web forming and sizing on the surface energy of *Eucalyptus globulus* kraft fibres evaluated by inverse gas chromatography. **Cellulose** 12, 371-383.

- CELPA, Boletim Estatístico da Indústria Papeleira Portuguesa. Em: [http://www.celpa.pt/images/pdf/art209\\_pt\\_be\\_2010.pdf](http://www.celpa.pt/images/pdf/art209_pt_be_2010.pdf), consultado em 30 de Abril 2012.
- Chen S e Tanaka H (1998) Surface analysis of paper containing polymer additives by X-ray photoelectron spectroscopy I: Application to paper containing dry strength additives. **J. Wood Sci.** 44, 303-309.
- Chinga G e Helle T (2002) Structure characterization of pigment coating layer on paper by scanning electron microscopy and image analysis. **Nord. Pulp Paper Res. J.** 17(3), 307-312.
- Chinga G e Helle T (2003) Relationships between the coating surface structural variation and print quality. **J. Pulp Paper Sci.** 29(6), 179-184.
- Chinga G, Johnsen PO, Dougherty R, Berli EL e Walter J (2007) Quantification of the 3D microstructure of SC surfaces. **J. Microsc.** 227, 254-265.
- Chinga-Carrasco G, Axelsson M, Eriksen Ø e Svensson S (2008) Structural Characteristics of pore networks affecting print-through. **J. Pulp Paper Sci.** 34(1) 13-22.
- Cho B-U e Garnier G (2000) Effect of paper structure and composition on the surface sizing pick-up. **TAPPI J.** 83(2), 1-18.
- Chovancova-Lovell V e Fleming PD (2009) Color gamut - a new tool for the pressroom? **TAPPI J.** Fevereiro, 4-11.
- Clarke A, Blake TD, Carruthers K e Woodward A (2002) Spreading and imbibitions of liquid droplets on porous surfaces. **Langmuir** 18, 2980-2984.
- Clint JH (2001) Adhesion and components of solid surface energies. **Curr. Opin. Colloid Interface Sci.** 6, 28-33.
- Costa TG, Gamelas JA, Moutinho IM, Figueiredo MM e Ferreira PJ (2010) The influence of paper surface sizing on inkjet pigment penetration. **Appita J.** 63(5), 392-398.
- de Gans B-J, Duineveld PC e Schubert US (2004) Inkjet printing of polymers: state of the art and future developments. **Adv. Mater.** 16 (3), 203-213.
- Derby B (2010) Inkjet printing of functional and structural materials: fluid property requirements, feature stability and resolution. **Annu. Rev. Mater. Res.** 40, 395-414.
- Desie G, Deroover G, de Voeght F. e Soucemarianadin A (2004) Printing of dye and pigment-based aqueous inks onto porous substrates. **J. Imaging Sci. Technol.** 48(5), 389-397.

di Risio S e Yan N (2006) Characterizing the pore structures of paper coatings with scanning probe microscopy. **TAPPI J.** 5(3), 9-14.

Donigian DW, Wernett PC, McFadden MG e McKay JJ (1999) Ink-jet dye fixation and coating pigments. **TAPPI J.** 82(8), 175-182.

Emtec Electronic GmbH © 1995-2011, Em: [http://www.emtec-papertest.de/attachments/article/53/ModuleSTANDARD\\_leaflet.pdf](http://www.emtec-papertest.de/attachments/article/53/ModuleSTANDARD_leaflet.pdf) consultado em 30/11/2011.

Enomae T e Lepoutre P (1999) Mechanism and dynamics of the roughening of paper in contact with moisture. Proc. 4<sup>th</sup> International Symposium - Moisture and creep effects on paper, board and containers, EFPG, Grenoble, França.

Enomae T, Ivutin D e Isogai A (2004) Three-dimensional distribution of ink-jet in paper acquired by confocal laser scanning microscope. Em: proc. 58<sup>th</sup> APPITA Annual Conference and Exhibition, 577-588.

Erbil HY (2006) **Surface chemistry of solid and liquid interfaces.** Blackwell Publishing.

Eriksen Ø e Gregersen ØW (2005) The influence of ink pigment penetration and paper structure on print through. **Nord. Pulp Paper Res. J.** 20(2), 242-246.

Eriksen Ø e Gregersen ØW (2006) Ink pigment location measured as the position of clay in yellow coldest ink. **Nord. Pulp Paper Res. J.** 21(4), 460-464.

Eriksen Ø e Gregersen ØW (2007) The influence of ink oil on print-through. **Nord. Pulp Paper Res. J.** 22(3), 364-370.

Fabritius T (2007) Optical method for liquid sorption measurements in paper. Acta Univ. Oul. C 269, University of Oulu, Finlândia.

Fabritius T e Myllylä R (2006) Liquid sorption investigation of porous media by optical coherence tomography. **J. Phys. D: Appl. Phys.** 39, 4668-4672.

Fardim P (2002) Paper and surface chemistry - Part II: Coating and printability. **TAPPI J.** 1(7), 1-13.

Fardim P e Holmbom B (2005) ToF-SIMS imaging: a valuable chemical microscopy technique for paper and paper coatings. **Appl. Surf. Sci.** 249, 393-407.

Fernandes SCM (2010) Novos materiais baseados em quitosano, seus derivados e fibras de celulose. Tese de doutoramento, Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal.

Fleming PD, Cawthorne JE, Mehta F, Halwawala S e Joyce MK (2003) Interpretation of dot fidelity of ink jet dots based on image analysis. **J. Imaging Sci. Technol.** 47(5), 394-399.

Fuller SB, Wilhelm EJ e Jacobson JM (2002) Ink-jet printed nanoparticle microelectromechanical systems. **J. Microelectromech. S.** 11 (1), 54-60.

Gadelmawla ES, Koura MM, Maksoud TMA, Elewa IM e Soliman HH (2002) Roughness parameters. **J. Mater. Process. Technol.** 123, 133-145.

Garrett PD e Lee KI (1998) Characterization of polymers for paper surface sizings using contact angle methods. **TAPPI J.** 81(4), 198-203.

Gindl M, Sinn G, Gindl W, Reiterer A e Tschegg S (2001) A comparison of different methods to calculate the surface free energy of wood using contact angle measurements. **Colloids Surf., A** 181, 279-287.

Girard F, Attané P e Morin V (2006) A new analytical model for impact and spreading of one drop: application to inkjet printing. **TAPPI J.** Dezembro, 24-32.

Goel A, Tzanakakis M, Huang S, Ramaswamy S, Choi D e Ramarao BV (2001) Characterization of the three-dimensional structure of paper using X-ray microtomography. **TAPPI J.** 84(5).

Good RJ e van Oss CJ (1991) The modern theory of contact angles and the hydrogen bond components of surface energy. Em: Schrader ME e Loeb GI (eds.) **Modern approaches to wettability: theory and applications.** Plenum Press, New York, p. 1-27.

Graca M, Bongaerts JHH, Stokes JR e Granick S (2007) Friction and adsorption of aqueous polyoxyethylene (Tween) surfactants at hydrophobic surfaces. **J. Colloid Interface Sci.** 315, 662-670.

Grundke K (2001) Wetting, spreading and penetration. Em: Holmberg K (ed) **Handbook of applied surface and colloid chemistry.** Vol 2, Cap. 7, John Wiley & Sons, Ltd. p. 119-142.

Heikkilä L, Tommeras A, Engels T e Knudsen E (2000) Coating additives. Em: Gullichsen J e Paulapuro H (eds.) **Papermaking science and technology: Pigment coating and surface sizing of paper.** Book 11, Cap. 20, Fapet Oy, Finlândia, p. 289-303.

Hentzchel P (2000) Polyvinyl alcohol. Em: Gullichsen J e Paulapuro H (eds.) **Papermaking science and technology: Pigment coating and surface sizing of paper.** Book 11, Cap. 19, Fapet Oy, Finlândia, p. 277-287.

Hickey S, Renaud S e Falkenberg W (2004) Modern approach for precise sizing measurement. 2004 TAPPI Paper Summit Spring Technical & International Environmental Conference, Atlanta, GA, USA.

Hilpert M e Ben-David A (2009) Infiltration of liquid droplets into porous media: Effects of dynamic contact angle and contact angle hysteresis. **Int. J. Multiphase Flow** 35, 205-218.

Hladnik A e Muck T (2002) Characterization of pigments in coating formulations for high-end ink-jet papers. **Dyes Pigm.** 54, 253-263.

Hodgson A (2007) The role of paper in the future of printed electronics. 2<sup>nd</sup> International workshop on collaborating over paper and digital documents (CoPADD), London, <http://www.copadd07.ethz.ch/papers/3.pdf>, consultado em 07/06/2011.

Holik H (2006) Introduction. Em: Holik H (ed) **Handbook of paper and board**. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Cap. 1, p. 1-19.

Holman RK, Cima MJ, Uhland SA e Sachs E (2002) Spreading and infiltration of inkjet-printed polymer solution droplets on a porous substrate. **J. Colloid Interface Sci.** 249, 432-440.

Holmberg M (1999) Pitch and precipitate problems. Em: Gullichsen J e Paulapuro H (eds.) **Papermaking science and technology: Papermaking chemistry**. Book 4, Cap. 9, Fapet Oy, Finlândia, p. 223-239.

Hon KKB, Li L e Hutchings IM (2008) Direct writing technology - advances and developments. **CIRP Ann. - Manuf. Technol.** 57, 601-620.

Hudd A (2009) Inkjet printing technologies. Em: Magdassi S (ed) **The chemistry of inkjet inks**. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. p. 3-18.

Ikegawa M e Azuma H (2004) Droplet behaviors on substrates in thin-film formation using ink-jet printing. **JSME Int. J., Ser. B** 47(3) 490-496.

ISO 2469 (2007) Paper, board and pulps - Measurement of diffuse reflectance factor. International Organization of Standardization. Genebra, Suíça.

ISO 2470-1 (2009) Paper, board and pulps -Measurement of diffuse blue reflectance factor - Part 1: Indoor daylight conditions (ISO brightness). International Organization of Standardization. Genebra, Suíça.

ISO 2471 (2008) Paper and board - Determination of opacity (paper backing) - Diffuse reflectance method. International Organization of Standardization. Genebra, Suíça.

ISO 534 (2011) Paper and board - Determination of thickness, density and specific volume. International Organization of Standardization. Genebra, Suíça.

ISO 536 (1995) Paper and board - Determination of grammage. International Organization of Standardization. Genebra, Suíça.

ISO 5627 (1995) Paper and board - Determination of smoothness (Bekk method). International Organization of Standardization. Genebra, Suíça.

ISO 5636-3 (1992) Paper and board - Determination of air permeance (medium range) - Part 3: Bendtsen method. International Organization of Standardization. Genebra, Suíça.

ISO 638 (2008) Paper, board and pulps - Determination of dry matter content - oven-drying method. International Organization of Standardization. Genebra, Suíça.

ISO/IEC 13660 (2001) Information technology- Office equipment- Measurement of image quality attributes for hardcopy output- Binary monochrome text and graphic images. International Organization of Standardization. Genebra, Suíça.

Istone WK (1995) X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Em: Conners TE e Banerjee S (eds.) **Surface analysis of paper**. Cap 11, CRC Press, USA, p. 235-268.

Järnström L, Lason L e Rigdahl M (1995) Modified starches in coating colours. **Nord. Pulp Paper Res. J.** 3, 183-189.

Jonhed A e Järnström L (2003) Phase and gelation behavior of 2-hydroxy-3-(N,N-dimethyl-N-dodecylammonium)propyloxy starches. **Starch** 55, 569-575.

Jürgens MC (1999) Preservation of ink jet hardcopies. Projeto Capston, Rochester Institute of Technology, Rochester, NY.

Kajanto I, Laamanen J e Kainulainen (1998) Paper bulk and surface. Em: Gullichesen J e Paulapuro H (eds.) **Papermaking science and technology: Paper physics**. Book 16, Cap. 3, Fapet Oy, Finlândia, p. 89-115.

Kannangara D e Shen W (2008) Roughness effects of cellulose and paper substrates on water drop impact and recoil. **Colloids Surf., A** 330, 151-160.

Kannangara D, Zhang H e Shen W (2006) Liquid-paper interactions during liquid drop impact and recoil on paper surfaces. **Colloids Surf., A** 280, 203-215.

- Kappel C, Hirn U, Donoser M e Bauer W (2008) Measurement of printing ink penetration in uncoated papers and its influence on print quality. Em: Proc. 94<sup>th</sup> Annual Meeting, Pulp and Paper Technical Association of Canada, Montreal, QC, Canada.
- Kettle J, Lamminmäki e Gane P (2010) A review of modified surfaces for high speed inkjet coating. *Surf. Coat. Technol.* 204, 2103-2109.
- Khan MS, Fon D, Li X, Tian J, Forsythe J, garnier G e Shen W (2010) Biosurface engineering through ink jet printing. *Colloids Surf., B* 75, 441-447.
- Klass CP (1990) Trends and developments in size press technology. *Tappi J.* 69-75.
- Klass CP (2007) New modified natural zeolite. *Paper 360°*, Agosto, 24-26.
- Koskela JP e Hormi OEO (2003) Improving the printability of paper with long-chain quaternaries. *Appita J.* 56(4), 296-300.
- Kowalczyk GE e Trksak RM (1998) Image analysis of ink-jet quality for multi use office paper. *Tappi J.* 81(10) 181-190.
- Kwok DY (1999) The usefulness of the Lifshitz-van der Waals/acid-base approach for surface tension components and interfacial tensions. *Colloids Surf., A* 156, 191-200.
- Lamminmäki T, Kettle J, Puukko P, Ketoja J e Gane P (2010) The role of binder type in determining inkjet print quality. *Nord. Pulp Paper Res. J.* 25(3), 380-390.
- Lamminmäki TT, Kettle JP e Gane PAC (2011b) Absorption and adsorption of dye-based inkjet inks by coating layer components and the implications for print quality. *Colloids Surf., A* 380, 79-88.
- Lamminmäki TT, Kettle JP, Puukko PJT e Gane PAC (2011a) The chromatographic separation of anionic dye in inkjet coating structures. *Colloids Surf., A* 377(1-3), 304-311.
- Lamminmäki TT, Kettle JP, Puukko PJT e Gane PAC (2011c) Absorption capability and inkjet ink colorant penetration into binders commonly used in pigmented paper coatings. *Ind. Eng. Chem. Res.* 50(6), 3287-3294.
- Laufmann M (2006) Pigments as fillers. Em: Holik H (ed) *Handbook of paper and board*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Cap. 2, p. 33-55.
- Laughlin RG (1991) Fundamentals of the zwitterionic hydrophilic group. *Langmuir* 7, 8420-847.

Le HP (1998) Progress and trends in ink-jet printing technology. *J. Imaging Sci. Technol.* 42(1), 49-62.

Lee H-K e Joyce MK (2002) Production of a single coated glossy inkjet paper using conventional coating and calendering methods. Em: Proc. TAPPI Coating Conference 2002, TAPPI PRESS, Atlanta, p. 613-618.

Lee H-K, Joyce MK e Fleming PD (2005b) Influence of pigment particle size and pigment ratio on printability of glossy ink jet paper coatings. *J. Imaging Sci. Technol.* 49(1), 54-60.

Lee H-K, Joyce MK, Fleming PD e Cawthorne JE (2005a) Influence of silica and alumina oxide on coating structure and print quality of ink-jet papers. *TAPPI J.* 4(2), 11-16.

Lee HL, Jang JW e Lee SG (2007) Role of cationic additives and binders on colour development in ink jet. Em: Proc. 61<sup>st</sup> Appita Annual Conference and Exhibition, Gold Coast, Austrália.

Lee HL, Shin JY, Koh C-H, Ryu H, Lee DJ e Sohn C (2002) Surface sizing with cationic starch: its effect on paper quality and papermaking process. *TAPPI J.* 1(1), 34-40.

Lehtinen E (2000a) Introduction to pigment coating of paper. Em: Gullichesen J e Paulapuro H (eds.) **Papermaking science and technology: Pigment coating and surface sizing of paper.** Book 11, Cap. 1, Fapet Oy, Finlândia, p. 14-27.

Lehtinen E (2000b) Coating binders - general. Em: Gullichesen J e Paulapuro H (eds.) **Papermaking science and technology: Pigment coating and surface sizing of paper.** Book 11, Cap. 13, Fapet Oy, Finlândia, p. 189-195.

Leskelä M (1998) Optical properties. Em: Gullichesen J e Paulapuro H (eds.) **Papermaking science and technology: Paper physics.** Book 16, Cap. 4, Fapet Oy, Finlândia, p 117- 137.

Leskelä M e Simula S (1998) Transport phenomena. Em: Gullichesen J e Paulapuro H (eds.) **Papermaking science and technology: Paper physics.** Book 16, Cap. 9, Fapet Oy, Finlândia, p. 284-317.

Lim T, Han S, Chung J, Chung JT, Ko S e Grigoropoulos CP (2009) Experimental study on spreading and evaporation of inkjet printed pico-liter droplet on a heated substrate. *Int. J. Heat Mass Transfer* 52, 431-441.

Lindqvist U, Hakola L, Heilmann J, Zhmud B e Wallström (2006) Interaction characteristics in different applications of ink-jet printing. *J. Graphic Technol.* 2.

- Lipponen J, Grön J, Bruun S-E e Laine T (2004) Surface sizing with starch solutions at solids contents up to 18%. **J. Pulp Paper Sci.** 30(3), 82-90.
- Lundberg A (2011) Ink-paper interactions and effect on print quality in inkjet printing. Tese de licenciatura, Mid Sweden University, Sundsvall, Suécia.
- Lundberg A, Örtegren J, Alfthan E e Ström G (2011) Microscale droplet absorption into paper for inkjet printing. **Nord. Pulp Paper Res. J.** 26(1) 142-150.
- Malla PB e Devisetti S (2005) Novel kaolin pigment for high solids ink jet coating. PITA Coating Conference, Bradford, UK.
- Mao CK, Kortschot MT, Farnood R e Spelt JK (2003) Local rewetting and distortion of paper. **Nord. Pulp Paper Res. J.** 18(1), 10-17.
- Martic G, de Coninck J e Blake TD (2003) Influence of the dynamic contact angle on the characterization of porous media. **J. Colloid Interface Sci.** 263, 213-216.
- Martic G, Gentner F, Seveno D, de Coninck J e Blake TD (2004) The possibility of different time scales in the dynamics of pore imbibition. **J. Colloid Interface Sci.** 270, 171-179.
- Martin GD, Hoath SD e Hutchings IM (2008) Inkjet printing - the physics of manipulating liquid jets and drops. **J. Phys.: Conf. Ser.** 105, 012001.
- Masoodi R e Pillai KM (2010) Darcy's law-based model for wicking in paper-like swelling porous media. **AIChE J.** 56(9), 2257-2267.
- Masoodi R, Tan H e Pillai KM (2011) Numerical simulation of liquid absorption in paper-like swelling porous media. **AIChE J.** DOI: 10.1002/aic.12759.
- Mathis, Em: [http://www.mathisag.com/EN/product\\_detail.php?txtProductID=111030](http://www.mathisag.com/EN/product_detail.php?txtProductID=111030)  
consultado em 23/01/2012.
- Maurer HW e Kearney RL (1998) Opportunities and challenges for starch in the paper industry. **Starch** 50, 396-402.
- Mettänen M (2010) Methods for measuring and predicting the printability of paper. **Nord. Pulp Paper Res. J.** 25(3), 391-404.
- Mettänen M e Ritala R (2009) Measurement as information channel with an application to printability. XIX IMEKO World Congress - Fundamental and Applied Metrology, Lisboa, Portugal.

MicroFab Technologies Inc., Em: <http://www.microfab.com/> consultado em 26/09/2011.

Modaressi H e Garnier G (2002) Mechanism of wetting and absorption of water droplets on sized paper: effects of chemical and physical heterogeneity. **Langmuir** 18, 642-649.

Moura MJ, Ferreira PJ e Figueiredo MM (2005) Mercury intrusion porosimetry in pulp and paper technology. **Powder Technol.** 160, 61-66.

Moutinho IMT, Ferreira PJT e Figueiredo ML (2007) Impact of surface sizing on inkjet printing quality. **Ind. Eng. Chem. Res.** 46, 6183-6188.

Moutinho IMT, Figueiredo ML e Ferreira PJT (2010) Paper surface chemistry as a tool to improve inkjet printing quality. XXI TECNICELPA Conference and Exhibition / VI CIADICYP 2010, Lisboa, Portugal.

Moutinho IMT, Kleen AM, Figueiredo MML e Ferreira PJT (2009) Effect of surface sizing on the chemistry of paper containing eucalyptus pulp. **Holzforschung** 63, 282-289.

Oittinen P e Saarelma H (1998) Printing. Em: Gullichesen J e Paulapuro H (eds.) **Papermaking science and technology**. Book 13, Fapet Oy, Finlândia.

Oliver JF, Agbezuge L e Woodcock K (1994) A diffusion approach for modelling penetration of aqueous liquids into paper. **Colloids Surf., A** 89, 213-226.

Oliver JF, D'Souza E e Hayes RE (2002) Application of ultrasonic and porometric techniques to measure liquid penetration in digital printing papers. IS&T's NIP 18: 2002 International Conference on Digital Printing Technologies, San Diego, CA, USA, 505-508.

Park H, Carr WW, Zhu J e Morris JF (2003) Single drop impaction on a solid surface. **AIChE J.** 49(10), 2461-2471.

Pauler N (1998) **Paper Optics**. AB Lorentzen & Wettre, Suécia.

Pauler N, Norberg O e Edström P (2009) Mechanisms involved in the optical interaction between ink and substrate for Home&Office inkjet printing. *Advances in Printing and Media Technology*, 36th International Research Conference, Estocolmo, Suécia.

Peng P, Xie H e Lu L (2006) Surface modification of sphalerite with sodium alginate. **Colloids Surf., A** 274, 150-153.

Perales E, Martínez-Verdú FM, Viqueira V, Fernández-Reche J, Díaz J e Uroz J (2009) Comparison of color gamuts among several types of paper with the same printing technology. **Color Res. Appl.** 34(4) 330-336.

Pierik A, Dijksman F, Raaijmakers A, Wismans T e Stapert H (2008) Quality control of inkjet technology for DNA microarray. **Biotechnol. J.** 3, 1581-1590.

Printcountry.com, Em: <http://news.printcountry.com/2010/04/inkjet-vs-laser-printer-market-share-and-statistics.html>, consultado em 14 de Setembro 2010.

Provost J e Lavery A (2009) Interactions of digital inks with textile and paper surfaces in ink jet printing. Provost Ink Jet Consulting Ltd.

Pykönen M, Sundqvist H, Järnström J, Kaukonen O-V, Tuominen M, Lahti J, Peltonen J, Fardim P e Toivakka M (2008) Effects of atmospheric plasma activation on surface properties of pigment-coated and surface-sized papers. **Appl. Surf. Sci.** 255, 3217-3229.

QEA (2003) Manual de instruções Personal IAS, Quality Engineering Associates, Inc.

Rahman L (2003) New printing technologies and the role of sizing in manufacturing the required paper grades. Em: Ink on paper, Proc. Pira International Printing Conference, Paper 5, Bruxelas, Bélgica.

Rankl M, Laib S e Seeger S (2003) Surface tension properties of surface-coatings for application in biodiagnostics determined by contact angle measurements. **Colloids Surf., B** 30, 177-186.

Rättö P, Hornatowska J e Rigdahl M (2001) Effect of high-temperature and soft-nip calendering on the density of paper. **Nord. Pulp Paper Res. J.** 16(3), 172-177.

Reinhardt EM e Foucher DA (2010) Ink jet composition. Patente nº. US7705069B2.

Ridgway CJ, Gane PAC e Schoelkopf J (2002) Effect of capillary element aspect ratio on the dynamic imbibitions within porous networks. **J. Colloid Interface Sci.** 252, 373-382.

Rindlav-Westling A e Gatenholm P (2003) Surface composition and morphology of starch, amylase, and amylopectin films. **Biomacromolecules** 4, 166-172.

Rioboo R, Marengo M e Tropea C (2002) Time evolution of liquid drop impact onto solid, dry surfaces. **Exp. Fluids** 33, 112-124.

Roberts JC (1996) **The chemistry of paper**. RSC Paperbacks, UK.

Roberts RJ, Senden TJ, Knackstedt MA e Lyne MB (2003) Spreading of aqueous liquids in unsized papers is by film flow. **J Pulp Paper Sci.** 29(4), 123-131.

Russell PL, Gough BM, Greenwell P, Fowler A e Munro HS (1987) A study by ESCA of the surface of native and chlorine-treated wheat starch granules: the effects of various surface treatments. **J. Cereal Sci.** 5, 83-100.

Ryu RY, Gilbert RD e Khan SA (1999) Influence of cationic additives on the rheological, optical, and printing properties of ink-jet coatings. **TAPPI J.** 82(11), 128-134.

Ryu S, Jang S e Cha J (2003). Ink composition for ink-jet printers. Patente nº. US6582501B2.

Samuelsen EJ, Houen PJ, Gregersen ØW, Helle T e Raven C (1999) Three-dimensional imaging of paper by use of synchrotron x-ray microtomography. Em: Proc. 1999 TAPPI International Paper Physics Conference, San Diego, Califórnia, USA.

Samyn P, Erps JV, Thienpont H e Schoukens G (2011) Paper coatings with multi-scale roughness evaluated at different sampling sizes. **Appl. Surf. Sci.** 257, 5613-5625.

Sangl R e Weigl J (1999) On the interaction between substrate and printing ink for ink-jet printing. Em: Proc. 26<sup>th</sup> International IRIAGAI Research Conference: Advances in Digital Printing, Munique, Alemanha.

Saraiva MS, Gamelas JAF, de Sousa APM, Reis BM, Amaral JL e Ferreira PJ (2010) A new approach for the modifications of paper surface properties using polyoxometalates. **Materials** 3, 201-215.

Schoelkopf J, Ridgway CJ, Gane PAC, Matthews GP e Spielmann DC (2000) Measurement and network modeling of liquid permeation into compacted mineral blocks. **J. Colloid Interface Sci.** 227, 119-131.

Schuchardt DR e Berg JC (1990) Liquid transport in composite cellulose-superabsorbent fiber network. **Wood Fiber Sci.** 23, 342-357.

Schuman T, Wikström M e Rigdahl M (2003) The effect of hot calendering of the substrate on the barrier properties of poly(vinyl alcohol)-coated papers. **Nord. Pulp Paper Res. J.** 18(1), 81-89.

Scott WE (1996) **Principles of wet end chemistry.** TAPPI PRESS, Atlanta, USA.

Sheen S, Bao G e Cooke P (2008) Food surface texture measurement using reflective confocal laser scanning microscopy. **J. Food Sci.** 73(5), E227-E234.

- Shen W, Sheng YJ e Parker IH (1999) Comparison of the surface energetic data of eucalypt fibers and some polymers obtained by contact angle and inverse gas chromatography methods. **J. Adhesion Sci. Technol.** 13(8), 887-901.
- Shi J, Schuman TP e Stoffer JO (2004) Ink-jet printing paper with improved waterfastness. **J. Coat. Technol. Res.** 1(3), 225-234.
- Shibatani M, Asakawa T, Enomae T e Isogai A (2008) Approach for detecting localization of inkjet ink components using dynamic-SIMS analysis. **Colloids Surf., A** 326, 61-66.
- Shirazi M, Esmail N, Garnier G e van de Ven TGM (2004) **J. Disper. Sci. Technol.** 25(4), 457-468.
- Singh M, Patel JS e Kale RK (2011) Thermodynamics of philicphobic interaction shift in aqueous Tweens 20-80. **Int. J. Thermodyn.** 14(3), 135-146.
- Singh SP (2008) Printability of paper. **IPPTA J.** 20(4), 79-87.
- Skowronski J, Gruener G e de Groot W (2005) Ultrasonic systems for liquid absorption measurement Part. 2. Validation of ultrasonic testing for liquid absorption uniformity. PAPPi's 2005 Practical Conference and Paper Expo, Milwaukee, WI, USA.
- Sodhi RNS, Sun L, Sain M e Farnood R (2008) Analysis of ink/coating penetration on paper surfaces by time-of-flight secondary ion mass spectrometry (ToF-SIMS) in conjunction with principal component analysis (PCA). **J. Adhes.** 84, 277-292.
- Solutions! (2005) Nano chemistry and the power of "Z" give printers and edge. **Solutions!** Dezembro, 43-45.
- Son Y e Kim C (2009) Spreading of inkjet droplet of non-Newtonian fluid on solid surface with controlled contact angle at low Weber and Reynolds numbers. **J. Non-Newtonian Fluid Mech.** 162, 78-87.
- Sousa APM, Amaral JL, Oliveira NJ, Torre C, Evtuguin D, Ferreira P, Campos M, Moutinho I, Ramos AM, Sousa S, Simões R, Velho JL e Santos N (2007) Estudo da interacção tinta-papel em impressão inkjet. XX Encontro Nacional Tecnicelpa, Tomar, Portugal.
- Sousa S (2008) Estudo da qualidade de impressão inkjet em papéis com diferentes tratamentos de superfície. Tese de Mestrado, Universidade da Beira Interior, Covilhã, Portugal.

Sousa S, de Sousa APM, Koskela JP, Vaz A e Ramos A (2010b) Long-chain quaternary EPK2 surface sizing and print quality evaluation. **Appita J.** 63(4), 300-307.

Sousa S, de Sousa APM, Reis BM e Ramos A (2010a) Influence of surface sizing with different binder systems on inkjet print quality. Simpósio 2010 Unidade de Materiais Têxteis e Papeleiros, Universidade da Beira Interior, Covilhã, Portugal.

Sreekumar J, Sain M, Farnood R e Dougherty W (2007) Influence of styrene maleic anhydride imide on ink-jet print quality and coating structure. **Nord. Pulp Paper Res. J.** 22(3), 307-313.

Stanton A (2007) Inkjet printing technologies, Em: AccessScience, ©McGraw-Hill Companies, <http://www.accessscience.com>, consultado em 14/06/2011.

Starov VM, Zhdanov SA, Kosvintsev SR, Sobolev VD e Velarde MG (2003) Spreading of liquid drops over porous substrates. **Adv. Colloid Interface Sci.** 104, 123-158.

Stor-Pellinen J, Haeggström E e Luukkala M (2000) Measurements of the effect of high-power ultrasound on wetting of paper. **Ultrasonics** 38, 953-959.

Suontausta O (1999) End-use properties of printing papers. Em: Gullichesen J e Paulapuro H (eds.) **Papermaking science and technology: Pigment coating and surface sizing of paper.** Book 17, Cap. 9, Fapet Oy, Finlândia, p. 183-215.

Superka A e Janson JA (2000) Defining image quality. IS&Ts NIP16: 2000 International Conference on Digital Printing Technologies, p. 239-241.

Svanholm E (2007) Printability and ink-coating interaction in inkjet printing. Tese de Doutorado, Karlstad University, Karlstad, Suécia.

Tam SK, Dusseault J, Polizu S, Ménard M, Hallé J-P e Yahia L (2006) Impact of residual contamination on the biofunctional properties of purified alginates used for cell encapsulation. **Biomaterials** 27, 1296-1305.

Thompson B (1998) **Printing materials: science and technology.** Pira International

Tiberg F, Daicic J e Fröberg J (2001) Surface chemistry of paper. Em: Holmberg K (ed) **Handbook of applied surface and colloid chemistry.** Vol. 1, Cap.7, John Wiley & Sons, Ltd. p. 123-173.

Tillmann O (2006) Testing of paper and board. Em: Holik H (ed) **Handbook of paper and board.** WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. Cap. 12. p. 467-474.

- Toivakka M (2003) Numerical Investigation of droplet impact spreading in spray coating of paper. Em: Proc. Advanced Coating Fundamentals Symposium, TAPPI's 2003 Spring Technical Conference, Chicago, IL, USA.
- Trehoult C (2007) Prediction of inkjet printing quality using i.JetSet device. Simpósio CostE32 Action, Grenoble, França.
- Tse M-K (2007b) A predictive model for text quality analysis: case study. Em: Proc. IS&T's NIP 23 International Conference on Digital Printing technologies. Anchorage, AK, USA.
- Tse M-K (2007a) PIAS-II<sup>TM</sup> - A high-performance portable tool for print quality analysis anytime, anywhere. Em: Proc. Imaging Conference Japan 2007 - The Annual Conference of the Imaging Society of Japan, Kyoto, Japão.
- Tse M-K e Klein A (1998) Automated print quality analysis in inkjet printing: Case study using commercial available media. Em: Proc. IS&T's NIP 14 International Conference on Digital Printing technologies. Toronto, Ontario, Canadá.
- Turunen R (1993) Pigmenting and soft calendering of printing papers. **Tappi J.** 76(12), 87-92.
- Vaarasalo J (1999) Optical properties of paper. Em: Gullichesen J e Paulapuro H (eds.) **Papermaking science and technology: Pulp and paper testing.** Book 17, Cap. 8, Fapet Oy, Finlândia, p. 163-181.
- Vähä-Nissi M e Kuusipalo J (1998) Wetting and adhesion in paper and paperboard converting Em: Gullichesen J e Paulapuro H (eds.) **Papermaking science and technology: Paper and paperboard converting.** Book 12, Cap. 3, Fapet Oy, Finlândia, p. 25-59.
- Varnell DF (2008) Surface sizing with sizing agents and glycol ethers. Patente n°. US2008/0163993 A1.
- Varnell DF (2009) Dramatic enhancements to the ink-jet printability of uncoated paper. PaperCon'09 Conference, St Louis, Missouri, USA.
- Vernhes P, Bloch J-F, Mercier C, Blayo A e Pineaux B (2008) Statistical analysis of paper surface microstructure: a multi-scale approach. **Appl. Surf. Sci.** 254, 7431-7437.
- Vikman K (2004) Studies of fastness properties of ink jet prints on coated papers. Tese de doutoramento, Helsinki University of Technology, Espoo, Finlândia.
- Vikman K e Vuorinen T (2004) Light fastness of ink jet prints on modified conventional coatings. **Nord. Pulp Paper Res. J.** 19(4), 481-488.

Vogt B (2001) Stability issues and test methods for ink jet materials. Tese do departamento de engenharia de imagem, University of Applied Science, Cologne.

Volpe CD, Maniglio D, Brugnara M, Siboni S e Morra M (2004) The solid surface free energy calculation I. In defense of the multicomponent approach. *J. Colloid Interface Sci.* 271, 434-453.

von Bahr M, Tiberg F e Zhmud B (2003) Oscillations of sessile drops of surfactant solutions on solid substrates with differing hydrophobicity. *Langmuir* 19, 10109-10115.

Wågberg L e Westerlind C (2000) Spreading of droplets of different liquids on specially structured papers. *Nord. Pulp Paper Res. J.* 15(5) 598-606.

Wagberg P e Johansson P-A (1993) Surface profilometry - a comparison between optical and mechanical sensing on printing papers. *Tappi J.* 76(12),115-121.

Wågberg P e Wågberg L (1996) Ink jet printing on uncoated fine papers. 1996 International Printing & Graphic Arts Conference, Mineapolis, USA, 187-197.

Wallström A e Järnström L (2007) The influence of thickeners on coating surface structure: pair distribution analysis and correlations to structure and porosity. *TAPPI J.* 6(10), 4-11.

Webb AP (2001) An introduction to the physical characterization of materials by mercury intrusion porosimetry with emphasis on reduction and presentation of experimental data. Micromeritics Instrument Corporation, USA.

Wu YJ, Pekarovicova A e Fleming PD (2007) How paper properties influence color reproduction of digital proofs for publication gravure. Em: Proc. 59<sup>th</sup> TAGA Annual Technical Conference, Pittsburgh, PA, USA.

Wygant RW (2000) Measurement and effects of paper coating structure. Em: Gullichesen J e Paulapuro H (eds.) **Papermaking science and technology: Pigment coating and surface sizing of paper.** Book 11, Cap. 34, Fapet Oy, Finlândia, p. 727-749.

Xu R, Fleming III PD e Pekarovicova A (2005) The effect of ink jet paper roughness on print gloss. *J. Imaging Sci. Technol.* 49(6), 660-666.

Yang L (2003) Ink-paper Interaction: a study in ink-jet color reproduction, Tese de doutoramento, Dissertação n°. 806, Universidade de Linköping, Norrköping, Suécia.

Yang L, Fogden A, Pauler N, Sävborg Ö e Kruse B (2005) A novel method for studying ink penetration of a print. *Nord. Pulp Paper Res. J.* 20(4), 423-429.

Yang L, Fogden A, Pauler N, Sävborg Ö e Kruse B (2006) Studying ink penetration with microscopic and spectroscopic techniques. **J. Imaging Sci. Technol.** 50(4), 327-332.

Żenkiewicz M (2007) Comparative study on the surface free energy of a solid calculated by different methods. **Polym. Test.** 26, 14-19.

Zheng Y e Wang A (2010) Nitrate adsorption using poly(dimethyl diallyl ammonium chloride)/polyacrylamide hydrogel. **J. Chem. Eng. Data** 55, 3494-3500.

Zhmud B (2003) Dynamic aspects of ink-paper interaction in relation to inkjet printing. Em: Ink on paper, Proc. Pira International Printing Conference, Paper 4, Bruxelas, Bélgica.



## **ANEXOS**



## Anexo I - Análise da composição química da superfície dos papéis por XPS

Tabela I.1 - Valores médios da quantidade relativa dos elementos presentes na superfície dos vários papéis.

Papel	Na (%)	O (%)	N (%)	Ca (%)	C (%)	Cl (%)	S (%)	Si (%)	Br (%)
Base	—	36,5 ± 0,29	1,4 ± 0,28	0,7 ± 0,04	61,4 ± 0,05	—	—	—	—
FR1	0,1 ± 0,01	34,2 ± 0,76	1,0 ± 0,23	0,2 ± 0,01	63,7 ± 0,42	—	—	0,7 ± 0,11	—
FR2	0,2 ± 0,01	35,0 ± 0,28	1,5 ± 0,05	1,0 ± 0,07	62,1 ± 0,20	—	—	0,3 ± 0,04	—
FR3.1	—	30,9 ± 0,30	1,4 ± 0,05	0,5 ± 0	66,2 ± 0,28	—	1,0 ± 0,01	—	—
FR3.2	—	31,0 ± 0,13	1,3 ± 0,09	0,4 ± 0,02	66,4 ± 0,01	—	1,0 ± 0,01	—	—
FR4.1	—	29,2 ± 0,18	2,3 ± 0,03	0,4 ± 0,03	66,8 ± 0,03	0,9 ± 0,07	0,4 ± 0,01	—	—
FR4.2	—	33,8 ± 0,37	1,7 ± 0,16	0,1 ± 0,11	63,9 ± 0,61	0,5 ± 0,04	—	—	—
FR5.1	—	31,8 ± 0,11	2,9 ± 1,31	0,7 ± 0,17	64,4 ± 1,21	0,1 ± 0,09	0,2 ± 0,08	—	—
FR5.2	—	34,9 ± 0,16	2,6 ± 0,16	0,4 ± 0,06	62,1 ± 0,06	—	—	—	—
FR6.1	—	36,1 ± 0,07	1,7 ± 0,06	0,7 ± 0,16	61,5 ± 0,01	—	—	—	—
FR6.2	—	34,9 ± 0,46	2,4 ± 0,43	0,5 ± 0,03	62,2 ± 0,01	—	—	—	—
FR7.1	—	31,5 ± 0,08	0,8 ± 0,07	0,5 ± 0	66,7 ± 0,13	—	—	—	0,5 ± 0,01
FR7.2	—	31,1 ± 0,21	1,0 ± 0,28	0,6 ± 0,08	66,8 ± 0,15	—	—	—	0,5 ± 0,01
FR8.1	—	32,9 ± 0,21	0,7 ± 0,01	0,5 ± 0,02	65,9 ± 0,24	—	—	—	—
FR8.2	—	34,4 ± 0,21	0,5 ± 0,08	0,4 ± 0,03	64,8 ± 0,16	—	—	—	—
FR9.1	—	37,0 ± 0,08	0,7 ± 0,23	0,7 ± 0,01	61,6 ± 0,15	—	—	—	—
FR9.2	—	37,5 ± 0,01	0,2 ± 0,23	0,5 ± 0,04	61,8 ± 0,19	—	—	—	—

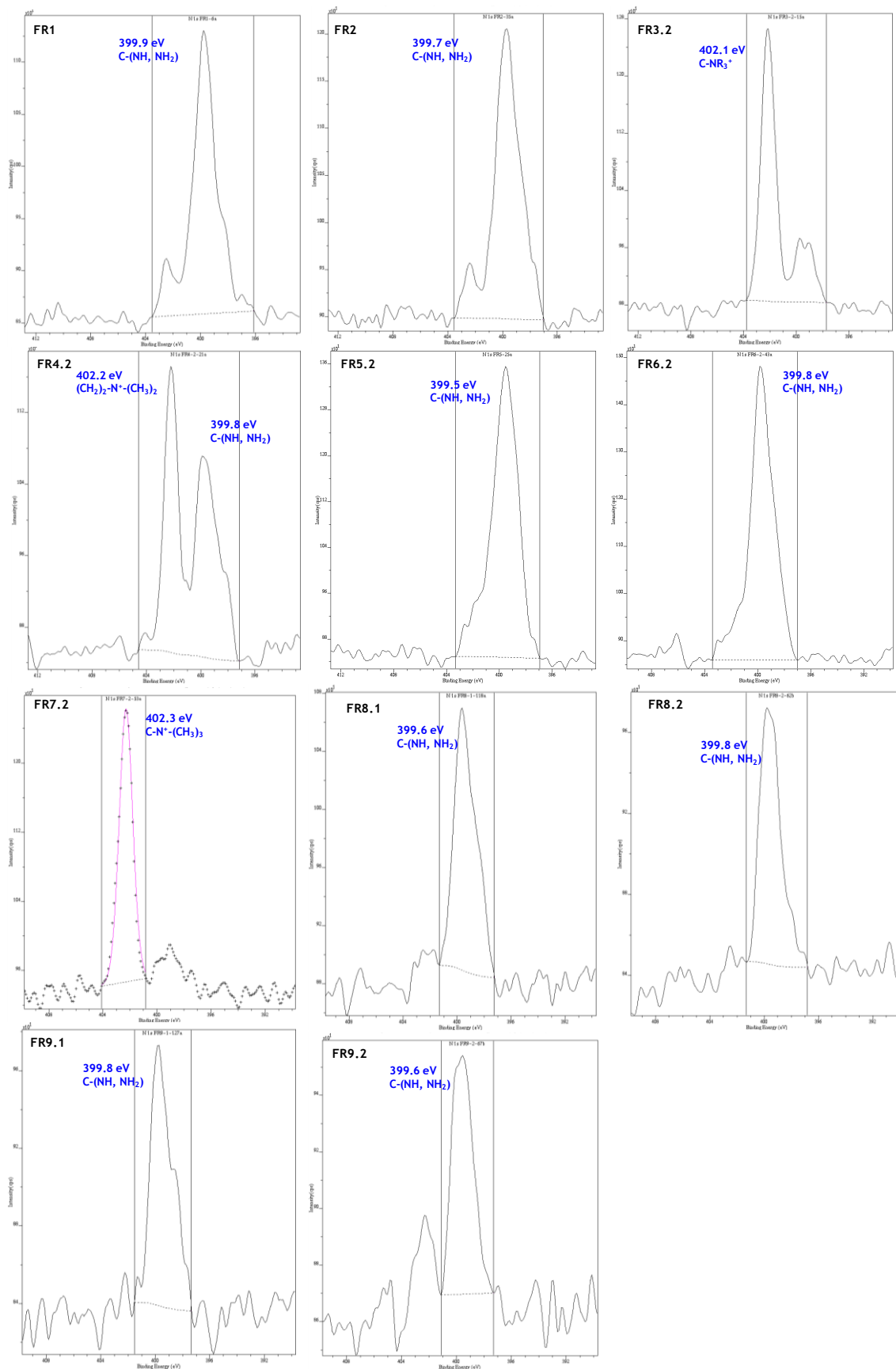


Figura I.1 - Espectros XPS na região N1s de diferentes papéis tratados (Intensidade x10<sup>1</sup>).

## Anexo II - Ângulos de contacto

Tabela II.1 - Valores médios do ângulo de contacto formados pela água desionizada, diiodometano e etilenoglicol nos vários papéis.

Papel	Ângulo de contacto (°)		
	Água desionizada	Diiodometano	Etilenoglicol
Base	110,5 ± 2,5	47,2 ± 1,4	76,0 ± 2,7
Branco	106,8 ± 2,3	46,0 ± 2,2	74,1 ± 2,7
FR1	70,4 ± 2,4	49,9 ± 3,6	65,8 ± 3,5
FR2	93,9 ± 3,2	51,7 ± 1,1	72,9 ± 4,4
FR3.1	66,1 ± 2,2	87,4 ± 2,5	96,0 ± 2,2
FR3.2	48,8 ± 2,9	79,8 ± 3,3	84,7 ± 2,5
FR4.1	97,8 ± 2,3	77,9 ± 1,3	93,1 ± 1,6
FR4.2	92,9 ± 3,5	54,0 ± 1,7	74,2 ± 2,2
FR5.1	108,5 ± 1,6	50,5 ± 2,2	84,1 ± 2,5
FR5.2	98,0 ± 3,2	45,4 ± 1,8	74,3 ± 1,8
FR6.1	107,0 ± 4,3	49,1 ± 1,2	77,1 ± 1,5
FR6.2	94,9 ± 1,3	49,3 ± 2,3	72,3 ± 3,1
FR7.1	68,8 ± 2,4	85,1 ± 3,1	73,1 ± 2,5
FR7.2	67,1 ± 2,8	86,5 ± 1,3	71,0 ± 3,5
FR8.1	44,5 ± 4,0	31,3 ± 1,2	78,8 ± 2,0
FR8.2	57,1 ± 2,1	39,0 ± 2,4	83,5 ± 3,1
FR9.1	75,2 ± 2,2	41,8 ± 1,6	73,6 ± 3,7
FR9.2	74,8 ± 3,5	37,0 ± 0,9	68,8 ± 2,5

## Anexo III - Princípio de medida dos parâmetros de qualidade de impressão da linha e dos pontos

Os parâmetros de avaliação da qualidade da linha baseiam-se em medições de refletância da linha impressa e do campo.

As medições dos parâmetros relativos à qualidade das linhas utilizam o perfil da linha que corresponde à secção transversal da mesma. O perfil mostra os valores de refletância ao longo da trajetória perpendicular à linha. Para uma linha ideal, o perfil teria a aparência representada na figura III.1 (QEA, 2003).

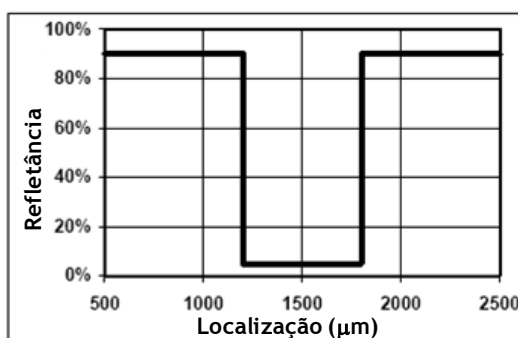


Figura III.1 - Perfil de refletância de uma linha ideal (QEA, 2003).

Na realidade as linhas têm um perfil distinto do apresentado na figura anterior, como se pode observar na figura III.2. Neste caso é necessário definir um ponto a partir do qual se mede a largura da linha. A definição desse ponto tem por base as medidas de refletância do papel ( $R_{\text{max}}$ ) e da linha ( $R_{\text{min}}$ ). Assim, a largura da linha é a medida em  $\mu\text{m}$ , da largura entre os dois bordos da linha, no ponto onde se verifica 60% da transição entre  $R_{\text{max}}$  e  $R_{\text{min}}$  (figura III.2) (QEA, 2003).

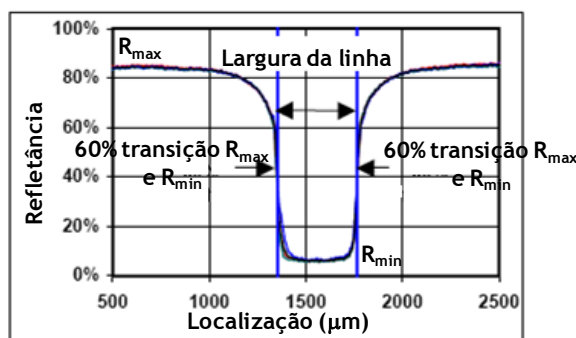


Figura III.2 - Largura da linha (QEA, 2003).

O *blur* corresponde à medida da extensão da transição entre a linha e o papel. O perfil da linha ideal apresentado na figura III.1 não teria *blur*. No entanto, nos bordos de uma linha

real existe uma transição gradual entre  $R_{\max}$  e  $R_{\min}$ . O *blur* é definido como a distância entre 10% e 90% da transição entre  $R_{\max}$  e  $R_{\min}$  em cada um dos bordos da linha como ilustra a figura III.3. Deste modo, o valor de *blur* obtido corresponde à média do *blur* do bordo esquerdo e do bordo direito da linha (QEA, 2003).

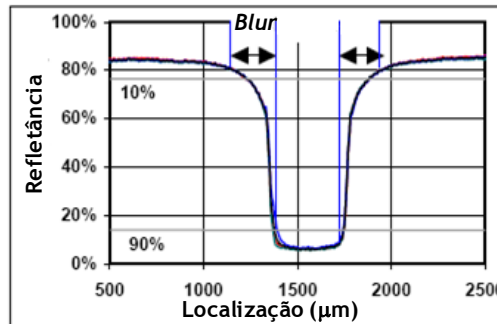


Figura III.3- *Blur* da linha (QEA, 2003).

O *raggedness* da linha é uma medida da rugosidade dos bordos da linha. Na transição correspondente a 60% entre  $R_{\max}$  e  $R_{\min}$ , isto é, o ponto a partir do qual é medida a largura da linha, é ajustada uma linha teórica (figura III.4). O *raggedness* é definido como o desvio padrão dos residuais resultantes desta linha ajustada. À semelhança do *blur*, também o *raggedness* resulta da média do valor medido no bordo esquerdo e no bordo direito da linha (QEA, 2003).

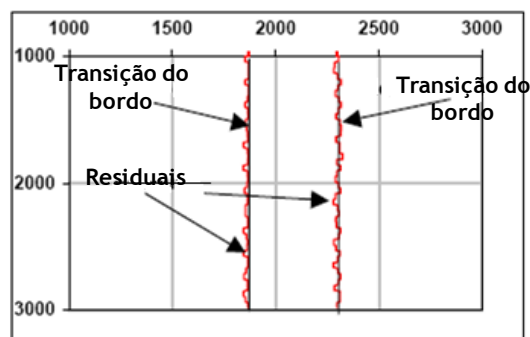


Figura III.4- *Raggedness* da linha (QEA, 2003).

Relativamente ao *inter color bleed*, é necessário medir a largura da linha preta em campo amarelo e a largura da linha amarela em campo preto. A diferença entre a largura das duas linhas é dividida pelo número de bordos onde pode ocorrer espalhamento da tinta, ou seja, quatro (QEA, 2003).

Similarmente à análise da qualidade da linha, a análise relativa à qualidade dos pontos também tem como base medições de refletância do ponto impresso e do papel. A diferenciação entre o ponto e o campo é determinada pelo valor da transição relativa

correspondente a 60% entre  $R_{\max}$  (papel) e  $R_{\min}$  (ponto). O valor da transição relativa equivale a  $R_{\max} - (R_{\max} - R_{\min}) \times 60\%$  (QEA, 2003).

A circularidade de um ponto (C) é dada pela seguinte equação (QEA, 2003):

$$C = \frac{P^2}{4\pi A} \quad (\text{III.1})$$

Onde, P é o perímetro e A representa a área do ponto impresso. Para pontos perfeitamente circulares  $C = 1$  enquanto para pontos com qualquer outra forma  $C > 1$ .

## Anexo IV - Parâmetros técnicos de avaliação da qualidade de impressão *inkjet*

Tabela IV.1 - Valores médios dos parâmetros de avaliação da qualidade de impressão relativos à cor, obtidos para os diferentes papéis impressos na impressora Lexmark X-8350.

Papel	Área gamut (a*b*)	DI C	DI M	DI Y	DI K
Base	7073 ± 19	0,776 ± 0,006	1,036 ± 0,010	0,995 ± 0,007	1,101 ± 0,005
Branco	7118 ± 22	0,790 ± 0,017	1,063 ± 0,011	1,020 ± 0,009	1,092 ± 0,019
FR1	7655 ± 14	0,778 ± 0,010	1,118 ± 0,020	1,053 ± 0,022	1,194 ± 0,043
FR2	7116 ± 31	0,787 ± 0,007	1,064 ± 0,003	1,012 ± 0,012	0,996 ± 0,009
FR3.1	8097 ± 42	0,825 ± 0,006	1,155 ± 0,007	1,089 ± 0,008	1,089 ± 0,008
FR3.2	8194 ± 109	0,821 ± 0,010	1,158 ± 0,009	1,117 ± 0,003	1,116 ± 0,005
FR4.1	7902 ± 24	0,708 ± 0,008	1,137 ± 0,009	1,086 ± 0,008	1,289 ± 0,018
FR4.2	7811 ± 59	0,736 ± 0,006	1,107 ± 0,016	1,056 ± 0,028	1,340 ± 0,013
FR5.1	7135 ± 78	0,726 ± 0,009	1,019 ± 0,011	1,059 ± 0,012	1,279 ± 0,019
FR5.2	6859 ± 21	0,749 ± 0,003	1,034 ± 0,008	1,046 ± 0,012	1,257 ± 0,018
FR6.1	7649 ± 59	0,806 ± 0,007	1,081 ± 0,012	1,065 ± 0,021	1,172 ± 0,011
FR6.2	7760 ± 89	0,801 ± 0,009	1,089 ± 0,014	1,060 ± 0,016	1,177 ± 0,010
FR7.1	8153 ± 22	0,787 ± 0,003	1,155 ± 0,012	1,115 ± 0,013	1,279 ± 0,009
FR7.2	8033 ± 38	0,769 ± 0,007	1,152 ± 0,006	1,080 ± 0,003	1,260 ± 0,011
FR8.1	7722 ± 94	0,821 ± 0,008	1,132 ± 0,010	1,093 ± 0,009	1,096 ± 0,007
FR8.2	7782 ± 24	0,827 ± 0,006	1,131 ± 0,005	1,090 ± 0,017	1,106 ± 0,008
FR9.1	7783 ± 31	0,804 ± 0,014	1,133 ± 0,009	1,105 ± 0,012	1,240 ± 0,008
FR9.2	7947 ± 46	0,810 ± 0,004	1,143 ± 0,007	1,110 ± 0,010	1,156 ± 0,003

Tabela IV.2 - Valores médios dos parâmetros de avaliação da qualidade de impressão relativos à cor, obtidos para os diferentes papéis impressos na impressora HP Photosmart B8850.

Papel	Área gamut (a*b*)	DI C	DI M	DI Y	DI K
Base	6560 ± 70	0,613 ± 0,004	0,818 ± 0,013	1,043 ± 0,015	1,215 ± 0,012
Branco	6514 ± 63	0,614 ± 0,006	0,808 ± 0,011	1,061 ± 0,008	1,225 ± 0,011
FR1	4815 ± 54	0,520 ± 0,012	0,668 ± 0,011	0,927 ± 0,027	1,235 ± 0,043
FR2	5741 ± 88	0,575 ± 0,003	0,747 ± 0,002	0,991 ± 0,015	1,154 ± 0,008
FR3.1	5692 ± 28	0,540 ± 0,004	0,770 ± 0,012	0,950 ± 0,007	1,176 ± 0,004
FR3.2	5780 ± 97	0,552 ± 0,004	0,767 ± 0,007	0,946 ± 0,022	1,186 ± 0,014
FR4.1	7287 ± 19	0,579 ± 0,002	0,876 ± 0,008	1,187 ± 0,008	1,320 ± 0,013
FR4.2	6916 ± 55	0,551 ± 0,007	0,836 ± 0,009	1,152 ± 0,015	1,325 ± 0,016
FR5.1	7415 ± 19	0,618 ± 0,003	0,889 ± 0,001	1,157 ± 0,007	1,325 ± 0,025
FR5.2	7222 ± 40	0,616 ± 0,006	0,862 ± 0,007	1,138 ± 0,008	1,314 ± 0,012
FR6.1	6754 ± 19	0,611 ± 0,002	0,832 ± 0,005	1,072 ± 0,006	1,280 ± 0,009
FR6.2	6562 ± 39	0,591 ± 0,008	0,807 ± 0,007	1,085 ± 0,009	1,254 ± 0,014
FR7.1	7071 ± 28	0,583 ± 0,002	0,867 ± 0,005	1,114 ± 0,008	1,287 ± 0,015
FR7.2	6917 ± 26	0,575 ± 0,007	0,849 ± 0,004	1,099 ± 0,006	1,271 ± 0,012
FR8.1	5978 ± 115	0,550 ± 0,005	0,764 ± 0,004	1,010 ± 0,011	1,200 ± 0,002
FR8.2	5986 ± 104	0,555 ± 0,006	0,761 ± 0,006	1,011 ± 0,009	1,186 ± 0,010
FR9.1	7225 ± 20	0,576 ± 0,003	0,840 ± 0,006	1,176 ± 0,010	1,262 ± 0,010
FR9.2	5803 ± 42	0,541 ± 0,003	0,751 ± 0,010	0,996 ± 0,008	1,202 ± 0,006

Tabela IV.3 - Valores médios dos parâmetros relativos à avaliação da qualidade de impressão das linhas e pontos nos diferentes papéis, obtidos com a impressora Lexmark X-8350.

Papel	Largura ( $\mu\text{m}$ )	Raggedness ( $\mu\text{m}$ )	Blur ( $\mu\text{m}$ )	ICB	Ganho K (%)	Circularidade K	Ganho M (%)	Circularidade M
Base	449,5 $\pm$ 3,54	14,0 $\pm$ 1,80	146,3 $\pm$ 6,49	30,9 $\pm$ 2,40	16,30 $\pm$ 0,23	1,77 $\pm$ 0,15	4,10 $\pm$ 0,13	2,13 $\pm$ 0,32
Branco	468,5 $\pm$ 0,71	16,0 $\pm$ 1,00	180,5 $\pm$ 6,40	43,4 $\pm$ 2,13	18,50 $\pm$ 0,17	1,97 $\pm$ 0,15	5,45 $\pm$ 0,10	2,04 $\pm$ 0,34
FR1	475,0 $\pm$ 8,49	19,8 $\pm$ 1,27	167,8 $\pm$ 6,49	44,0 $\pm$ 2,37	19,85 $\pm$ 0,12	1,78 $\pm$ 0,07	6,85 $\pm$ 0,19	2,03 $\pm$ 0,75
FR2	463,0 $\pm$ 5,66	15,5 $\pm$ 1,12	175,0 $\pm$ 4,53	39,4 $\pm$ 1,38	15,85 $\pm$ 0,06	1,81 $\pm$ 0,05	5,30 $\pm$ 0,22	1,99 $\pm$ 0,15
FR3.1	464,0 $\pm$ 2,83	16,0 $\pm$ 2,55	176,5 $\pm$ 5,22	45,6 $\pm$ 2,13	16,80 $\pm$ 0,09	1,82 $\pm$ 0,26	3,90 $\pm$ 0,21	1,89 $\pm$ 0,53
FR3.2	468,0 $\pm$ 5,66	15,5 $\pm$ 2,83	171,5 $\pm$ 4,47	47,5 $\pm$ 1,50	17,30 $\pm$ 0,11	1,81 $\pm$ 0,12	5,35 $\pm$ 0,22	1,91 $\pm$ 0,34
FR4.1	424,5 $\pm$ 2,12	9,3 $\pm$ 1,27	168,8 $\pm$ 8,84	30,8 $\pm$ 0,90	8,60 $\pm$ 0,11	1,70 $\pm$ 0,25	6,65 $\pm$ 0,08	1,91 $\pm$ 0,24
FR4.2	440,5 $\pm$ 2,12	13,5 $\pm$ 0,50	170,5 $\pm$ 5,41	36,8 $\pm$ 2,06	12,55 $\pm$ 0,06	1,72 $\pm$ 0,16	5,10 $\pm$ 0,68	2,02 $\pm$ 0,12
FR5.1	443,0 $\pm$ 0,00	14,0 $\pm$ 0,71	164,3 $\pm$ 1,77	30,6 $\pm$ 1,63	14,75 $\pm$ 0,08	1,78 $\pm$ 0,10	5,30 $\pm$ 0,06	2,08 $\pm$ 0,35
FR5.2	451,0 $\pm$ 2,83	14,0 $\pm$ 1,00	163,5 $\pm$ 3,54	36,9 $\pm$ 1,51	16,70 $\pm$ 0,13	1,77 $\pm$ 0,14	6,45 $\pm$ 0,14	2,00 $\pm$ 0,14
FR6.1	455,5 $\pm$ 6,36	13,8 $\pm$ 0,35	167,0 $\pm$ 1,80	39,4 $\pm$ 1,74	16,40 $\pm$ 0,09	1,81 $\pm$ 0,10	3,80 $\pm$ 0,16	1,96 $\pm$ 0,37
FR6.2	468,5 $\pm$ 4,95	15,0 $\pm$ 1,41	175,8 $\pm$ 6,17	43,1 $\pm$ 2,88	16,95 $\pm$ 0,09	1,79 $\pm$ 0,18	4,70 $\pm$ 0,12	1,92 $\pm$ 0,22
FR7.1	445,5 $\pm$ 3,54	11,8 $\pm$ 0,35	173,8 $\pm$ 5,26	32,6 $\pm$ 1,29	14,55 $\pm$ 0,06	1,70 $\pm$ 0,08	4,75 $\pm$ 0,07	1,79 $\pm$ 0,35
FR7.2	452,0 $\pm$ 1,41	13,3 $\pm$ 0,35	164,3 $\pm$ 1,90	35,6 $\pm$ 0,88	15,45 $\pm$ 0,09	1,66 $\pm$ 0,10	6,85 $\pm$ 0,05	1,90 $\pm$ 0,14
FR8.1	456,5 $\pm$ 4,95	10,8 $\pm$ 0,35	166,0 $\pm$ 5,83	40,3 $\pm$ 1,12	17,70 $\pm$ 0,13	1,66 $\pm$ 0,11	3,40 $\pm$ 0,33	1,88 $\pm$ 0,40
FR8.2	462,5 $\pm$ 4,95	14,0 $\pm$ 1,41	165,8 $\pm$ 2,85	39,3 $\pm$ 2,51	17,20 $\pm$ 0,09	1,77 $\pm$ 0,06	8,20 $\pm$ 0,11	1,84 $\pm$ 0,16
FR9.1	450,0 $\pm$ 2,83	12,3 $\pm$ 0,79	171,0 $\pm$ 6,18	32,3 $\pm$ 0,79	14,95 $\pm$ 0,11	1,82 $\pm$ 0,15	4,05 $\pm$ 0,11	1,81 $\pm$ 0,62
FR9.2	456,0 $\pm$ 2,83	14,3 $\pm$ 1,46	167,0 $\pm$ 0,50	37,6 $\pm$ 0,40	15,90 $\pm$ 0,04	1,73 $\pm$ 0,17	8,15 $\pm$ 0,08	1,75 $\pm$ 0,22

Tabela IV.4 - Valores médios dos parâmetros relativos à avaliação da qualidade de impressão das linhas e pontos nos diferentes papéis, obtidos com a impressora HP Photosmart B8850.

Papel	Largura ( $\mu\text{m}$ )	Raggedness ( $\mu\text{m}$ )	Blur ( $\mu\text{m}$ )	ICB	Ganho K (%)	Circularidade K	Ganho M (%)	Circularidade M
Base	387,0 $\pm$ 0,00	8,8 $\pm$ 0,35	126,8 $\pm$ 1,27	48,3 $\pm$ 1,00	15,55 $\pm$ 0,11	1,81 $\pm$ 0,08	8,75 $\pm$ 0,17	1,94 $\pm$ 0,16
Branco	403,5 $\pm$ 0,71	13,3 $\pm$ 1,06	161,0 $\pm$ 4,47	51,4 $\pm$ 1,59	15,80 $\pm$ 0,17	1,80 $\pm$ 0,17	7,20 $\pm$ 0,33	2,32 $\pm$ 0,20
FR1	408,5 $\pm$ 14,85	14,3 $\pm$ 2,85	171,0 $\pm$ 5,59	49,1 $\pm$ 0,95	24,10 $\pm$ 0,13	1,91 $\pm$ 0,31	1,60 $\pm$ 0,19	2,26 $\pm$ 0,19
FR2	400,5 $\pm$ 2,12	12,5 $\pm$ 1,00	163,5 $\pm$ 4,27	43,4 $\pm$ 0,53	17,65 $\pm$ 0,22	1,89 $\pm$ 0,08	7,25 $\pm$ 0,19	2,24 $\pm$ 0,24
FR3.1	399,0 $\pm$ 2,83	9,8 $\pm$ 1,27	166,5 $\pm$ 4,61	49,4 $\pm$ 0,40	16,50 $\pm$ 0,11	1,83 $\pm$ 0,08	5,10 $\pm$ 0,54	2,55 $\pm$ 0,33
FR3.2	404,5 $\pm$ 0,71	13,3 $\pm$ 2,15	155,5 $\pm$ 9,49	51,8 $\pm$ 1,68	17,40 $\pm$ 0,06	1,69 $\pm$ 0,18	1,10 $\pm$ 0,85	2,60 $\pm$ 0,58
FR4.1	370,5 $\pm$ 2,12	6,0 $\pm$ 0,50	170,0 $\pm$ 7,63	37,1 $\pm$ 0,18	11,60 $\pm$ 0,07	1,85 $\pm$ 0,12	5,60 $\pm$ 0,17	2,26 $\pm$ 0,13
FR4.2	382,0 $\pm$ 7,07	9,0 $\pm$ 1,12	155,0 $\pm$ 3,64	38,5 $\pm$ 0,56	12,95 $\pm$ 0,11	1,76 $\pm$ 0,03	4,75 $\pm$ 0,14	2,28 $\pm$ 0,08
FR5.1	386,0 $\pm$ 8,49	8,8 $\pm$ 1,46	156,5 $\pm$ 2,24	37,6 $\pm$ 0,40	14,25 $\pm$ 0,20	1,77 $\pm$ 0,07	4,90 $\pm$ 0,20	2,30 $\pm$ 0,36
FR5.2	398,0 $\pm$ 0,00	10,3 $\pm$ 0,79	157,0 $\pm$ 6,50	40,8 $\pm$ 0,56	17,10 $\pm$ 0,22	2,04 $\pm$ 0,12	7,65 $\pm$ 0,25	2,28 $\pm$ 0,38
FR6.1	396,0 $\pm$ 2,83	10,0 $\pm$ 0,71	159,8 $\pm$ 4,60	45,6 $\pm$ 0,64	17,15 $\pm$ 0,14	1,81 $\pm$ 0,11	5,10 $\pm$ 0,43	2,66 $\pm$ 0,37
FR6.2	398,5 $\pm$ 3,54	12,3 $\pm$ 1,27	156,8 $\pm$ 0,35	46,0 $\pm$ 1,03	17,00 $\pm$ 0,10	1,73 $\pm$ 0,06	8,65 $\pm$ 0,16	2,06 $\pm$ 0,28
FR7.1	394,5 $\pm$ 2,12	8,5 $\pm$ 1,12	158,5 $\pm$ 4,47	42,6 $\pm$ 1,43	15,55 $\pm$ 0,22	1,75 $\pm$ 0,05	6,35 $\pm$ 0,18	2,20 $\pm$ 0,27
FR7.2	394,0 $\pm$ 1,41	9,5 $\pm$ 0,71	155,8 $\pm$ 1,77	43,3 $\pm$ 0,35	15,85 $\pm$ 0,05	1,84 $\pm$ 0,14	6,15 $\pm$ 0,26	2,16 $\pm$ 0,26
FR8.1	393,5 $\pm$ 0,71	8,0 $\pm$ 0,71	156,5 $\pm$ 0,71	45,5 $\pm$ 0,56	16,45 $\pm$ 0,15	1,77 $\pm$ 0,08	5,50 $\pm$ 0,16	2,37 $\pm$ 0,36
FR8.2	402,5 $\pm$ 2,12	9,8 $\pm$ 0,79	156,5 $\pm$ 3,81	47,6 $\pm$ 0,73	17,60 $\pm$ 0,24	1,71 $\pm$ 0,11	8,40 $\pm$ 0,18	1,94 $\pm$ 0,12
FR9.1	389,0 $\pm$ 4,24	7,8 $\pm$ 0,79	149,3 $\pm$ 3,69	38,0 $\pm$ 0,79	15,20 $\pm$ 0,08	1,74 $\pm$ 0,08	5,20 $\pm$ 0,26	2,50 $\pm$ 0,13
FR9.2	394,5 $\pm$ 0,71	9,3 $\pm$ 0,35	161,0 $\pm$ 0,71	42,9 $\pm$ 0,73	17,00 $\pm$ 0,19	1,81 $\pm$ 0,11	4,80 $\pm$ 0,22	2,68 $\pm$ 0,30

## Anexo V - Parâmetros resultantes da dinâmica de interação tinta/papel

Tabela V.2 - Valores médios dos parâmetros resultantes da dinâmica de interação tinta preta/papel: ângulo de contacto inicial, área de espalhamento inicial da gota, área de espalhamento máximo da gota, área de absorção radial aos 10 s de ensaio e volume final da gota.

Papel	Lexmark X-8350					HP Photosmart B8850				
	AC inicial (°)	A/A <sub>0</sub> gota inicial	A <sub>max</sub> /A <sub>0</sub> gota	A/A <sub>0</sub> abs. radial final	V <sub>f</sub> /V <sub>i</sub>	AC inicial (°)	A/A <sub>0</sub> gota inicial	A <sub>max</sub> /A <sub>0</sub> gota	A/A <sub>0</sub> abs. radial final	V <sub>f</sub> /V <sub>i</sub>
FR1	53,04 ± 4,34	2,87 ± 0,14	3,93 ± 0,11	4,76 ± 0,26	0,73 ± 0,02	60,02 ± 1,84	2,32 ± 0,14	3,85 ± 0,30	4,82 ± 0,50	0,60 ± 0,08
FR3.2	48,99 ± 5,04	2,96 ± 0,16	3,45 ± 0,12	7,03 ± 0,18	0,16 ± 0,03	54,29 ± 5,37	2,56 ± 0,07	3,31 ± 0,38	9,11 ± 0,46	0 ± 0
FR4.2	58,93 ± 4,03	2,60 ± 0,16	2,91 ± 0,14	3,42 ± 0,10	0,81 ± 0,03	69,79 ± 5,30	2,15 ± 0,09	2,32 ± 0,14	2,72 ± 0,17	0,86 ± 0,02
FR5.2	58,71 ± 5,44	2,59 ± 0,11	2,95 ± 0,09	5,84 ± 0,09	0,20 ± 0,12	72,00 ± 5,84	1,95 ± 0,07	2,66 ± 0,33	5,16 ± 0,49	0,44 ± 0,12
FR7.2	53,56 ± 0,93	2,83 ± 0,14	3,03 ± 0,04	6,41 ± 0,22	0,14 ± 0,10	60,96 ± 1,96	2,41 ± 0,16	3,07 ± 0,12	5,82 ± 0,37	0,31 ± 0,08
FR9.1	49,08 ± 3,01	2,79 ± 0,22	3,11 ± 0,17	6,37 ± 0,38	0,21 ± 0,12	63,33 ± 2,40	2,38 ± 0,08	2,58 ± 0,07	4,86 ± 0,86	0,41 ± 0,12
FR9.2	51,41 ± 4,85	2,90 ± 0,06	3,21 ± 0,06	7,20 ± 0,07	0 ± 0	61,64 ± 1,50	2,31 ± 0,06	2,76 ± 0,18	8,12 ± 0,23	0 ± 0

Tabela V.2 - Valores médios dos parâmetros resultantes da dinâmica de interação tinta magenta/papel: ângulo de contacto inicial, área de espalhamento inicial da gota, área de espalhamento máximo da gota e área de absorção radial aos 10 s de ensaio.

Papel	Lexmark X-8350				HP Photosmart B8850			
	AC inicial (°)	A/A <sub>0</sub> gota inicial	A <sub>max</sub> /A <sub>0</sub> gota	A/A <sub>0</sub> absorção radial final	AC inicial (°)	A/A <sub>0</sub> gota inicial	A <sub>max</sub> /A <sub>0</sub> gota	A/A <sub>0</sub> absorção radial final
FR1	55,59 ± 5,28	2,59 ± 0,28	4,05 ± 0,46	12,43 ± 0,86	52,60 ± 3,35	2,77 ± 0,07	4,88 ± 0,77	12,80 ± 0,39
FR3.2	44,42 ± 4,59	2,82 ± 0,03	3,99 ± 0,48	12,79 ± 0,44	49,06 ± 2,49	2,86 ± 0,04	4,04 ± 0,20	12,30 ± 0,49
FR4.2	51,60 ± 2,41	2,60 ± 0,21	4,26 ± 0,09	12,16 ± 0,55	50,91 ± 3,37	2,81 ± 0,10	4,76 ± 0,29	11,73 ± 0,92
FR5.2	56,80 ± 4,28	2,42 ± 0,10	3,49 ± 0,15	13,15 ± 0,84	52,64 ± 5,10	2,77 ± 0,10	3,94 ± 0,07	12,24 ± 0,42
FR7.2	45,43 ± 4,90	2,75 ± 0,04	3,39 ± 0,22	13,03 ± 0,78	42,68 ± 3,08	2,96 ± 0,10	3,72 ± 0,16	13,07 ± 0,52
FR9.1	47,73 ± 4,18	2,61 ± 0,13	3,55 ± 0,06	11,96 ± 0,31	45,00 ± 1,09	2,92 ± 0,25	3,72 ± 0,10	11,88 ± 1,10
FR9.2	46,96 ± 3,01	2,68 ± 0,19	3,60 ± 0,22	12,41 ± 0,53	46,90 ± 2,18	2,76 ± 0,07	3,72 ± 0,10	11,74 ± 0,76