

Universidade da Beira Interior

Departamento de Química



Estudo da qualidade de impressão *inkjet* em papéis
com diferentes tratamentos de superfície

Sónia Cristina Lopes de Sousa

Covilhã

2008

Universidade da Beira Interior

Estudo da qualidade de impressão *inkjet* em papéis
com diferentes tratamentos de superfície

Sónia Cristina Lopes de Sousa

Dissertação do 2º ciclo de estudos conducente ao grau de Mestre em Química Industrial, apresentada à Universidade da Beira Interior, orientada pela Professora Doutora Ana Maria Matos Ramos.

Covilhã, 2008

AGRADECIMENTOS

Ao finalizar este trabalho não quero deixar de manifestar o meu reconhecimento a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho e prestar-lhes o mais sincero agradecimento, com especial relevo às seguintes:

À Professora Doutora Ana Ramos, orientadora desta tese, agradeço a disponibilidade demonstrada, a partilha do saber e as valiosas contribuições para o trabalho.

A todas as pessoas do Departamento de Ciência e Tecnologia do papel, em especial ao Nuno, pelo incentivo e apoio a nível laboratorial.

A todas as pessoas do Centro de Óptica e do Departamento de Ciências e Tecnologias Têxteis da Universidade da Beira Interior, por me terem facilitado o acesso e utilização dos seus equipamentos.

Ao Raiz – Instituto de Investigação da Floresta e Papel, que me possibilitou o acesso aos seus laboratórios e equipamentos para realização de ensaios fundamentais à concretização dos objectivos deste trabalho.

A todas as pessoas do Raiz que sempre me acolheram com simpatia aquando das minhas deslocações ao instituto. Agradeço em especial ao Eng^o. Mendes de Sousa, pela disponibilidade, dedicação e interesse que sempre demonstrou durante a realização deste trabalho. Ao Bruno, por todo o apoio e conhecimento transmitido em termos de qualidade de impressão, perfilometria e análise multivariável. Ao José Carlos pela ajuda prestada nos ensaios de colagem superficial realizados na revestidora piloto.

Ao grupo Portucel Soporcel pelas facilidades concedidas, nomeadamente na disponibilização de matérias-primas indispensáveis à realização deste trabalho.

Aos meus Pais e Irmã, pelo carinho e força que sempre me deram.

A todos aqueles que, embora não explicitamente mencionados, me ajudaram a cumprir os meus objectivos.

A todos o meu muito obrigado!

RESUMO

Apesar da impressão *inkjet* ser ainda um processo de impressão relativamente recente, actualmente já domina sobre todos os outros processos de impressão digital, quer nos escritórios, quer nos lares de todo o mundo. O papel é o material mais utilizado na impressão. Associado ao crescimento e desenvolvimento tecnológico da impressão *inkjet*, surgiu também o aumento das exigências relativamente às características do papel. Em termos de relação qualidade / custo, existe uma grande diferença entre o papel para impressão comum, o qual é relativamente barato mas não oferece elevada qualidade de impressão, e o papel com qualidade fotográfica que permite impressões com elevada qualidade, mas apresenta custos bastante elevados. Deste modo, a modificação da superfície do papel com o objectivo de otimizar a relação qualidade de impressão / custo é uma área de investigação com especial interesse para a indústria de papel.

O presente trabalho tem como objectivo estudar a modificação da superfície do papel ao nível físico-químico e avaliar o desempenho do papel modificado no processo de impressão *inkjet*.

A modificação da superfície do papel consistiu no processo de colagem superficial, aplicando diferentes formulações produzidas a partir de vários produtos comerciais, sendo estes divididos em três categorias: colas, aditivos e pigmentos.

A caracterização do papel modificado ao nível da permeabilidade ao ar, topografia de superfície e das propriedades ópticas, mostrou que estas propriedades são determinadas principalmente pelo papel base. A energia de superfície dos papéis e as respectivas componentes polar e dispersiva, dependem da composição da formulação, ou seja, do tipo de cola utilizada, dos aditivos e dos pigmentos.

Os vários papéis produzidos foram impressos na impressora HP Deskjet F370 com um padrão de impressão. Posteriormente, avaliaram-se os seguintes parâmetros técnicos de qualidade de impressão: capacidade de reprodução de cor (área *gamut* e densidades ópticas de impressão), qualidade de impressão das linhas (largura, *raggedness*, *blur* e *inter color bleed*) e dos pontos preto e magenta (circularidade e ganho).

Um papel com boa qualidade de impressão deve apresentar, simultaneamente, elevada capacidade de reprodução de cor e baixos valores para os parâmetros de qualidade de impressão da linha e dos pontos. Em termos gerais, pode dizer-se que os papéis que melhor reúnem estes requisitos são os colados com as formulações contendo PVA ou aditivo 1.

No final deste trabalho, tendo como objectivo visualizar diferenças entre amostras e relacionar os parâmetros físicos com os parâmetros técnicos de qualidade de impressão, efectuou-se a análise de componentes principais. Adicionalmente, a regressão multivariável permitiu obter modelos para a relação entre variáveis. Foram encontradas várias correlações entre os parâmetros técnicos de qualidade de impressão e os parâmetros físicos e físico-químicos. Verificou-se que a densidade óptica de impressão do preto depende da energia de superfície e da permeabilidade ao ar, enquanto a densidade de impressão do magenta depende essencialmente da permeabilidade ao ar e da presença ou ausência de picos elevados ou vales profundos anormalmente distribuídos na superfície. A largura da linha depende essencialmente da energia de superfície e da rugosidade da superfície.

ABSTRACT

Although inkjet printing process is relatively new, nowadays it is the dominant digital printing process in offices and homes around the world. Paper is the most used material for printing. Demand for inkjet paper has increased sharply as inkjet printing technology advanced. Concerning the quality/cost relationship, a gap exists between plain paper, which has a low cost but doesn't produce a high printing quality, and photo paper, which offers high quality inkjet printing but has a high cost. So, paper surface modification for printing quality/cost ratio optimization is a research area with special interest to the paper industry.

The purpose of this work is to study paper surface modification at a physical-chemistry level and to evaluate the performance of the modified paper on the inkjet printing process.

The surface modification consists of the surface sizing process with application of different formulations made from a wide range of commercial chemicals which are divided in three classes: adhesives, additives and pigments.

The characterization of the modified paper in terms of air permeability, surface topography and optical properties showed that these properties are mainly determined by base paper. Paper surface energy and their polar and dispersive components depend on the formulation composition, i.e., type of applied adhesive, additives and pigments.

The different produced papers were printed in the HP DeskJet F370 printer with a printing pattern. Subsequently, the following technical printing quality parameters were evaluated: color performance (gamut area and printing density), lines print quality (width, blur, raggedness and inter color bleed) and black and magenta dots print quality (circularity and gain).

A paper with good printing quality must provide both high color performance and low values for line and dot printing quality parameters. In general terms, it can be said that the papers which best meet these requirements are those surface sized with formulations containing PVA or additive 1.

At the end of this work, aiming the visualization of differences amongst samples and establishing relationships between physical / physical-chemistry parameters and printing quality technical parameters, the principal component analysis was made. Additionally, the multivariable regression permitted the obtaining of models relating variables. Several correlations between printing quality technical parameters and physical / physical-chemistry parameters were established. It was found that black printing density depends of surface energy and air permeability, while magenta printing density depends primarily on the air permeability and the presence or absence of high peaks and deep valleys abnormally distributed on the surface. The line width depends on surface energy and surface roughness.

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS.....	i
RESUMO	ii
ABSTRACT.....	iv
ÍNDICE.....	vi
ÍNDICE DE FIGURAS.....	ix
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2 - IMPRESSÃO <i>INKJET</i>.....	5
2.1. Fluxo contínuo.....	6
2.2. <i>Drop on demand</i> (DOD)	8
CAPÍTULO 3 -TINTAS PARA IMPRESSÃO <i>INKJET</i>.....	11
3.1. Tintas aquosas e tintas orgânicas.....	11
3.2. Tintas base corante e tintas base pigmento.....	12
3.3. Cor.....	13
CAPÍTULO 4 - PAPÉIS PARA IMPRESSÃO <i>INKJET</i>	16
4.1. Composição do papel para <i>inkjet</i>	17
4.1.1. Fibras	17
4.1.2. Cargas.....	17
4.1.3. Agentes de colagem interna	18
4.1.4. Agentes de resistência a seco	18
4.1.5. Agentes de resistência a húmido	19
4.1.6. Agentes de retenção e drenagem.....	19
4.1.7. Branqueadores ópticos	19
4.2. Categorias dos papéis para <i>inkjet</i>	20
4.3. Tratamentos de superfície.....	22

4.3.1.	Colagem superficial.....	22
4.3.1.1.	<i>Componentes da formulação de colagem superficial</i>	24
4.3.2.	Revestimento	29
CAPÍTULO 5 - IMPRIMABILIDADE.....		31
5.1.	Propriedades estruturais, ópticas e de superfície do papel	31
5.1.1.	Propriedades estruturais e de superfície	31
5.1.2.	Propriedades ópticas	33
5.1.3.	Análises de ângulo de contacto	35
5.2.	Qualidade de impressão	36
CAPÍTULO 6 - METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....		39
6.1.	Colagem superficial.....	39
6.1.1.	Papel base	39
6.1.2.	Produtos químicos usados na preparação das formulações para colagem superficial	40
6.1.3.	Delineamento das formulações e colagem superficial na <i>size press</i>	41
6.1.4.	Colagem superficial na revestidora piloto	44
6.2.	Propriedades estruturais, ópticas e de superfície	48
6.2.1.	Permeabilidade ao ar	48
6.2.2.	Lisura Bekk	48
6.2.3.	Topografia de superfície	48
6.2.4.	Propriedades ópticas – brancura e opacidade.....	49
6.2.5.	Energia de superfície	49
6.3.	Parâmetros técnicos de qualidade de impressão	50
6.3.1.	Área <i>gamut</i> e densidades de impressão.....	51
6.3.2.	Qualidade de impressão das linhas e dos pontos	53
6.4.	Análise multivariável.....	55
CAPÍTULO 7 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....		56
7.1.	Propriedades estruturais, ópticas e de superfície	57

7.1.1.	Propriedades estruturais e de superfície	57
7.1.2.	Propriedades ópticas	61
7.1.3.	Energia de superfície	64
7.2.	Parâmetros técnicos de qualidade de impressão	68
7.2.1.	Área <i>gamut</i> e densidade de impressão	68
7.2.2.	Qualidade da linha	75
7.2.3.	Qualidade do ponto.....	80
7.3.	Análise multivariável.....	84
CAPÍTULO 8 - CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....		102
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		108
ANEXOS.....		117
ANEXO I.....		118
Topografia de superfície		118
ANEXO II		124
Princípio de medida dos parâmetros de qualidade da linha.....		124
ANEXO III		127
Análise multivariável		127
ANEXO IV.....		132
Ângulos de contacto		132

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Tipos de impressão <i>inkjet</i> ⁶	6
Figura 2.2 - Sistema de impressão <i>inkjet</i> em contínuo, com tecnologia de deflexão binária ⁶	7
Figura 2.3 - Sistema de impressão <i>inkjet</i> em contínuo, com tecnologia de deflexão múltipla ⁶	7
Figura 2.4 – Processo de impressão <i>inkjet</i> DOD térmico ⁶	9
Figura 2.5 - Processo de impressão <i>inkjet</i> DOD piezoeléctrico ⁶	9
Figura 2.6 - Processo de impressão <i>inkjet</i> DOD electrostático ⁶	10
Figura 3.1 - Exemplo da saturação de cores visualizada no espectro ²⁵	14
Figura 3.2 - Princípio subtractivo das cores ⁹	14
Figura 3.3 - Modelo de cor CIELAB ²⁵	15
Figura 4.1 - Relação qualidade / custo dos diferentes grupos de papéis para impressão <i>inkjet</i> <small>8,27,33</small>	20
Figura 4.2 - Características de reflexão da impressão sobre os vários tipos de papel ⁹	21
Figura 5.1 - Interações da luz com o papel.	33
Figura 5.2 - Gota de líquido sobre a superfície do sólido	35
Figura 5.3 - Padrão utilizado para avaliação da qualidade de impressão <i>inkjet</i> ⁸⁴	36
Figura 6.1 - <i>Size Press</i> utilizada nos ensaios preliminares de colagem superficial.	43
Figura 6.2 - <i>Size Press</i> com configuração horizontal dos rolos aplicadores ⁸⁶	43

Figura 6.3 - Revestidora piloto com secagem por infravermelho ⁸⁷	46
Figura 6.4 - Sistema de rolos da revestidora piloto ⁸⁷	46
Figura 6.5 - Conjunto de filtros que compõem a resposta espectral <i>Status I</i> ⁸⁸	52
Figura 6.6 - Representação geométrica dos valores das coordenadas <i>a*b*</i> medidas para as cores amarelo (Y), vermelho (R), magenta (M), azul (B), ciano (C) e verde (G).....	52
Figura 6.7 - Imagens utilizadas na medição dos parâmetros de qualidade de impressão das linhas e dos pontos utilizando o equipamento QEA PIAS II.....	55
Figura 7.1 - Representação gráfica da energia de superfície total e respectivas componentes dispersiva e polar, para os papéis tratados com as formulações constituídas somente por colas.	64
Figura 7.2 - Representação gráfica da energia de superfície total e respectivas componentes dispersiva e polar, para os papéis tratados com as formulações constituídas por cola e aditivo.	66
Figura 7.3 - Representação gráfica da energia de superfície total e respectivas componentes dispersiva e polar, para os papéis tratados com as formulações que contêm pigmentos.	67
Figura 7.4 - Valores de área <i>gamut</i> e densidades de impressão do preto (K), ciano (C), magenta (M) e amarelo (Y) para os papéis tratados com as colas.....	69
Figura 7.5 - Valores de área <i>gamut</i> e densidades de impressão do preto (K), ciano (C), magenta (M) e amarelo (Y) para os papéis com diferentes gramagens de PVA aplicadas.....	70
Figura 7.6 - Valores de área <i>gamut</i> e densidades de impressão do preto (K), ciano (C), magenta (M) e amarelo (Y) para os papéis colados superficialmente com os diferentes aditivos.	71
Figura 7.7 - Valores de área <i>gamut</i> e densidades de impressão do preto (K), ciano (C), magenta (M) e amarelo (Y) para os papéis colados superficialmente com formulações preparadas com diferentes teores de aditivo 1.	72
Figura 7.8 - Valores de área <i>gamut</i> e densidades de impressão do preto (K), ciano (C), magenta (M) e amarelo (Y) para os papéis colados superficialmente com formulações contendo pigmentos.	73

Figura 7.9 - Imagens da linha preta horizontal em fundo branco para quatro papéis: a) papel base; b) Ad1/CA:1/6; c) Ad2/(CA/PVA:80/20)/1:6; d) Si2/(CA/PVA:80/20).	77
Figura 7.10 - Imagens da linha amarela horizontal em fundo preto (à esquerda) e da linha preta em fundo amarelo (à direita) para dois papéis: a) papel base; b) Ad2/(CA/PVA:80/20)/1:6.	78
Figura 7.11 - Relações entre a área <i>gamut</i> e os seguintes parâmetros de qualidade impressão da linha: a) Largura da linha preta; b) <i>blur</i> da linha preta; c) <i>raggedness</i> da linha preta; d) <i>Inter color bleed</i>	79
Figura 7.12 - Relações entre a área <i>gamut</i> e os seguintes parâmetros de qualidade de impressão dos pontos: a) ganho do ponto preto; b) ganho do ponto magenta; c) circularidade do ponto preto; d) circularidade do ponto magenta.....	83
Figura 7.13 – Diagrama de correlação dos <i>loadings</i> relativos às propriedades físicas e físico-químicas.....	85
Figura 7.14 – Diagrama das amostras (em cima) e variáveis físicas e físico-químicas (em baixo) no plano PC1-PC2.	86
Figura 7.15 – Diagrama de correlação dos <i>loadings</i> relativos aos parâmetros técnicos de qualidade de impressão	88
Figura 7.16 – Diagrama das amostras (em cima) e parâmetros técnicos de qualidade de impressão (em baixo) no plano PC1-PC2.....	89
Figura 7.17 – Diagrama de PLS obtido para a área <i>gamut</i> e para as propriedades físicas e físico-químicas.	90
Figura 7.18 – Representação dos pontos medidos <i>versus</i> pontos previstos pelo modelo de correlação PLS para a área <i>gamut</i> das 19 amostras.....	91
Figura 7.19 - Diagrama de PLS obtido para a densidade óptica de impressão do magenta e para as propriedades físicas e físico-químicas.	92
Figura 7.20 - Diagrama de PLS obtido para a densidade óptica de impressão do preto e para as propriedades físicas e físico-químicas.	94
Figura 7.21 - Diagrama de PLS obtido para a largura da linha preta horizontal e para as propriedades físicas e físico-químicas.	96

Figura 7.22 - Diagrama de PLS obtido para o *raggedness* da linha preta horizontal e para as propriedades físicas e físico-químicas. 98

Figura 7.23 - Diagrama de PLS obtido para o *inter color bleed* e para as propriedades físicas e físico-químicas. 100

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 4.1 - Características que diferenciam os diferentes tipos de sílicas ⁸	29
Tabela 6.1 - Composição das formulações aplicadas na revestidora piloto.....	45
Tabela 6.2 - Parâmetros da tensão superficial dos líquidos teste utilizados nas medições de ângulo de contacto ⁸⁰	50
Tabela 7.1 - Valores de gramagem de produto aplicada, permeabilidade ao ar e lisura Bekk para os vários papéis produzidos.	58
Tabela 7.2 - Valores dos parâmetros de amplitude (Sa, Sp e Sv, Ssk e Sku) e parâmetros híbridos (Sdr) obtidos para os vários papéis produzidos.	60
Tabela 7.3 - Valores de opacidade e brancura dos diferentes papéis produzidos.	62
Tabela 7.4 - Valores da largura de linha, <i>blur</i> , <i>raggedness</i> e <i>inter color bleed</i>	75
Tabela 7.5 - Valores de ganho e circularidade para o ponto preto e magenta.....	81
Tabela 7.6 – Valores dos coeficientes das propriedades físicas e físico-químicas do modelo construído para a área <i>gamut</i>	91
Tabela 7.7 – Valores dos coeficientes das propriedades físicas e físico-químicas do modelo construído para a densidade óptica de impressão do magenta.....	93
Tabela 7.8 – Valores dos coeficientes das propriedades físicas e físico-químicas do modelo construído para a densidade de impressão do preto.	95
Tabela 7.9 – Valores dos coeficientes das propriedades físicas e físico-químicas do modelo construído para a largura da linha preta horizontal.....	97
Tabela 7.10 – Valores dos coeficientes das propriedades físicas e físico-químicas do modelo construído para o <i>raggedness</i> da linha preta horizontal.	99

Tabela 7.11 – Valores dos coeficientes das propriedades físicas e físico-químicas do modelo construído para o <i>inter color bleed</i>	101
--	-----

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O papel é parte essencial da nossa civilização desde há pelo menos dois mil anos¹. Este material oferece uma grande variedade de utilizações, podendo ser usado como material para embalagem, como absorvente, meio de filtração, e talvez mais importante, continua a ser um meio disseminador de informação (jornais, impressão e escrita)^{1,2}. Através do papel e dos processos de impressão é possível registar, guardar e difundir informação³.

A impressão a jacto de tinta (*inkjet*) é um dos processos de impressão mais usados e em franco crescimento, pois este método permite produzir imagens a cores com elevada qualidade e a baixo custo⁴. A impressão *inkjet* é um processo de impressão directo, em que a informação digital a imprimir é convertida num fluxo de gotas de tinta muito pequenas (na ordem dos picolitros), que são lançadas directamente por um injector sobre o substrato de modo a formar uma imagem^{3,5-8}.

Actualmente, a impressão *inkjet* encontra diversas aplicações, incluindo fotografia, cartazes e impressão têxtil, nas áreas domésticas, do comércio e escritórios^{5,6,8}. É também utilizada na indústria para impressão de códigos de barra e rótulos⁹. Apesar de existirem vários substratos para impressão, como filmes de plástico, têxteis e materiais semicondutores, o papel é indubitavelmente o substrato mais utilizado^{3,7,9}.

A qualidade da impressão *inkjet* é influenciada não só pela tecnologia da impressora, mas também pelas propriedades físico-químicas das tintas para impressão e do substrato a ser impresso^{10,11}. Tipicamente uma tinta para impressão *inkjet* apresenta 2-5 % (m/m) de substância corada (corante ou pigmento), 2-5 % de agentes tensioactivos e aditivos, 30 % de humectante (etilenoglicol ou dietilenoamina) e 65 % de solvente (água)^{6,8,12-14}. As propriedades da tinta que mais contribuem para a qualidade de uma imagem impressa são a tensão superficial e a viscosidade, pois

estas propriedades controlam a formação da gota^{12,15}. As tintas para impressão *inkjet* possuem baixa viscosidade e baixa tensão superficial, o que exige ao papel características controladas de porosidade e absorção⁸.

O papel é um material bastante complexo composto por fibras de celulose, cargas, como o carbonato de cálcio, agentes de colagem internos, como o dímero de alquilceteno – AKD (*alkyl ketene dimer*) ou o anidrido alcenilsuccínico – ASA (*alkenyl succinic anhydride*) e vários outros aditivos químicos que visam aumentar a retenção de partículas finas, otimizar a velocidade de remoção de água ou modificar as propriedades de resistência a seco e a húmido^{2,16}.

Se para alguns tipos de papel, como o papel de jornal, é possível imprimir directamente na superfície das fibras e obter um resultado final aceitável, o mesmo não acontece em relação a outros tipos de papel em que as exigências em termos de qualidade de impressão são maiores. Deste modo, o acabamento superficial do papel é de extrema importância no que concerne ao melhoramento da qualidade de impressão. O acabamento superficial inclui processos como colagem superficial, revestimento e calandragem². A colagem superficial consiste em aplicar na superfície do papel, um filme de amido, que, por vezes é combinado com um outro agente de colagem. Este tratamento tem como objectivos aumentar a resistência à penetração dos líquidos e melhorar a resistência superficial do papel. Na colagem superficial podem ser incluídos pigmentos minerais de modo a aumentar a lisura da superfície². No entanto, a inclusão de pigmentos é mais comum no processo de revestimento, onde uma camada espessa de pigmentos minerais, como a sílica ou o carbonato de cálcio precipitado (PCC), é depositada sobre a superfície do papel, tendo por objectivo melhorar a qualidade de impressão e as propriedades ópticas^{2,17}. A calandragem é um processo mecânico de tratamento da superfície do papel, que consiste em fazer passar o papel entre dois rolos sob pressão. Esta operação confere à superfície do papel maior lisura e brilho¹⁸, para além de reduzir a porosidade da estrutura que por sua vez reduz a absorção de líquidos¹⁹. A calandragem é uma operação bastante utilizada no acabamento do papel revestido.

As exigências colocadas aos papéis *inkjet* com valor acrescentado e elevada qualidade são múltiplas. Estes devem ser projectados de forma a absorverem rapidamente o solvente da tinta, para que esta não se espalhe à superfície, minimizando desta forma a mistura de cores adjacentes (*inter color bleed*) e promovendo a definição da imagem. Ao mesmo tempo devem reter o corante ou

pigmento à superfície de forma a obter elevadas densidades de cor^{17,20}. O desafio colocado à indústria de papel centra-se na produção de papéis não revestidos, com baixo custo, capazes de originar elevada qualidade de impressão ao nível da reprodução de texto e imagens. É neste contexto que se insere a realização deste trabalho, esperando que os resultados alcançados possam dar um contributo positivo para o desafio colocado à indústria.

Este trabalho está estruturado em oito capítulos. No capítulo 1 encontra-se uma descrição geral dos parâmetros que contribuem para a qualidade da impressão *inkjet*: tecnologia das impressoras, tintas de impressão e papel. Inclui ainda a motivação que presidiu à elaboração deste trabalho e por último o modo como este está organizado.

No capítulo 2 apresenta-se a definição de impressão *inkjet* e as áreas de aplicação deste processo de impressão. Além disso, são descritos os diferentes tipos de impressoras *inkjet* e as respectivas áreas de aplicação.

A constituição das tintas para impressão *inkjet* encontra-se descrita no capítulo 3. Neste capítulo faz-se referência à classificação das tintas quanto ao tipo de solvente (aquoso ou orgânico) e quanto ao tipo de substância que dá cor à tinta (corante ou pigmento). No final do capítulo são dadas algumas noções sobre a cor e a sua medição.

O capítulo 4 é dedicado ao papel. Inicia-se com a descrição dos principais constituintes do papel, seguida de uma abordagem às diferentes categorias de papéis para impressão *inkjet*. Neste capítulo são também descritos os principais tipos de tratamento superficial do papel: colagem superficial e revestimento.

O conceito de imprimabilidade é abordado no capítulo 5. A imprimabilidade caracteriza a qualidade de impressão, dando indicação de como o papel interage com a tinta no processo de impressão. Para a imprimabilidade contribuem as propriedades estruturais, de superfície e ópticas do papel, que se encontram descritas neste capítulo. As medições de ângulo de contacto entre diferentes líquidos e o papel são bastante importantes, pois dão informação sobre as interacções entre esses líquidos, inclusivamente tintas, e o papel. Este capítulo termina fazendo referência aos ensaios realizados para avaliar a qualidade de impressão.

No capítulo 6 é descrita toda a metodologia experimental utilizada na realização do trabalho. Este capítulo está dividido em quatro secções; numa primeira

secção faz-se referência aos produtos utilizados, ao desenho das formulações e aplicação das mesmas. A segunda secção refere-se à análise das propriedades estruturais, ópticas e de superfície dos papéis produzidos. A metodologia utilizada para avaliação dos parâmetros técnicos de qualidade de impressão encontra-se descrita na terceira secção. O capítulo termina com a quarta secção onde se faz referência ao tipo de análise realizada sobre os resultados obtidos.

A análise e discussão dos resultados experimentais são realizadas no capítulo 7. Este capítulo está dividido em 3 secções. Na primeira secção são apresentados e discutidos os resultados referentes às propriedades estruturais, ópticas e de superfície referentes aos papéis produzidos. A segunda secção é dedicada à avaliação da qualidade de impressão dos vários papéis. Este capítulo termina com a secção 3, onde se aplica a análise de componentes principais – PCA (*Principal Component Analysis*) às propriedades dos papéis produzidos, quer em termos de parâmetros estruturais e de superfície quer em termos de parâmetros técnicos de qualidade de impressão. Utilizando o método de regressão de componentes principais – PLS (*Partial Least Squares Regression*), correlacionaram-se alguns dos parâmetros de qualidade de impressão com as propriedades físicas e físico-químicas do papel.

Por último, o capítulo 8 apresenta uma síntese das principais conclusões obtidas na realização deste trabalho, finalizando com a apresentação de algumas sugestões para trabalhos futuros. De referir ainda, que o texto é complementado por alguns anexos, onde se encontra alguma informação necessária à compreensão de alguns dos temas.

CAPÍTULO 2

IMPRESSÃO INKJET

A impressão *inkjet* é um processo de impressão digital sem contacto, em que gotas muito pequenas de tinta são lançadas directamente sobre o substrato através de orifícios muito pequenos (injectores), presentes na cabeça de impressão, de modo a formar uma imagem nesse substrato^{3,5,6,8,15}. A maioria das impressoras usadas actualmente nos escritórios e lares de todo o mundo são impressoras *inkjet*^{3,5,8}. No sector industrial, as áreas de aplicação incluem a impressão de cabeçalhos e endereços em envelopes, assim como a impressão de rótulos e códigos de barra em embalagens^{7,9}. Empresas gráficas utilizam a impressão *inkjet* para fazer a prova de um documento antes deste ser impresso em *offset*⁹. Na área doméstica, a fotografia digital foi uma importante força motriz para o crescimento da impressão *inkjet* a cores⁷. A grande vantagem competitiva destas impressoras reside no facto de atingirem uma qualidade de impressão relativamente elevada com custos bastante baixos³.

A definição da imagem impressa está relacionada com a resolução da impressora, e esta é determinada pelo número de pontos individuais impressos numa polegada (dpi – *dots per inch*). Uma impressão com elevada resolução exige a junção de pontos muito mais pequenos; quanto menor for o tamanho da gota de tinta maior será a definição alcançada.

O processo de impressão *inkjet* é actualmente o método de impressão dominante⁵. Contudo, a tecnologia de impressão *inkjet* é relativamente recente. O primeiro sistema de impressão *inkjet* apareceu somente a meio da década de 60, no entanto, o método de impressão *inkjet* em contínuo só na década de 70 foi finalmente controlado. No final dos anos 70 foi inventado o método *drop on demand* (DOD). Porém, a verdadeira irrupção da tecnologia *inkjet* surgiu nos anos 80 muito devido à introdução dos computadores pessoais; durante esta década, a HP e a Canon, introduziram a impressora DOD térmica^{6,8}. A partir de meados da década de 90 a tecnologia *inkjet* registou enormes avanços. A resolução mais baixa aumentou de aproximadamente

100 dpi no início dos anos 80 para mais de 2400 dpi em 2004. Foi introduzida a primeira impressora *inkjet* a cores com um custo de impressão efectivo bastante acessível. O esquema da cabeça de impressão foi melhorado. A fiabilidade dos sistemas *inkjet* aumentou, quer devido à disponibilização de cartuchos de tinta que já incluem cabeças de impressão, como devido aos avanços nas tintas, papel, *software* e microprocessadores^{6,8}.

As impressoras *inkjet* são usualmente divididas em duas categorias principais: fluxo contínuo e *drop on demand*. Ambas as tecnologias são utilizadas actualmente e têm diferentes aplicações^{6,9,15}. Cada uma destas categorias pode ser subdividida em diferentes variantes do processo, como mostra a Figura 2.1⁶.

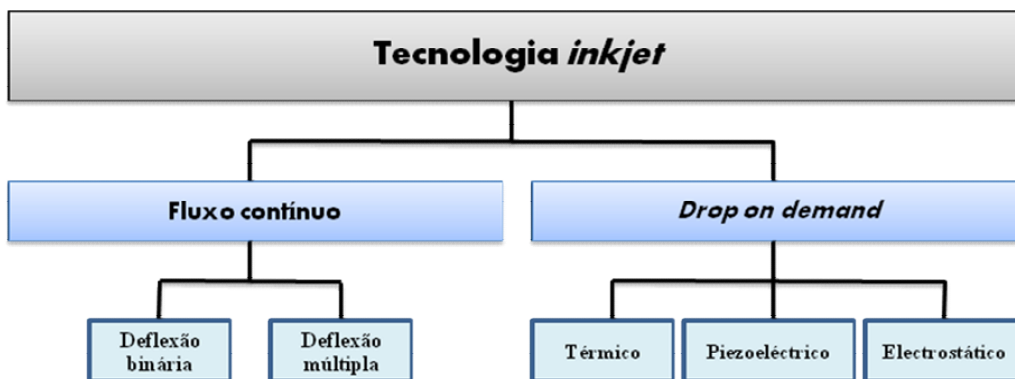


Figura 2.1 - Tipos de impressão *inkjet* ⁶.

2.1. Fluxo contínuo

Na impressão *inkjet* em contínuo, um fluxo contínuo de tinta é dividido em gotas através da vibração de um cristal piezoeléctrico situado atrás da câmara da tinta. As gotas são forçadas a passar através dos injectores, sendo carregadas selectivamente por um eléctrodo, consoante a informação digital que se pretende imprimir. Depois de carregadas, as gotas passam por um campo eléctrico onde as que foram carregadas electricamente sofrem uma deflexão, enquanto as que não foram carregadas mantêm a sua trajectória. As gotas não deflectidas são recolhidas e reutilizadas, enquanto as gotas deflectidas atingem o substrato, dando origem à imagem que se pretende imprimir^{3,6,9,15}.

Dependendo da metodologia de deflexão da gota, o sistema *inkjet* de fluxo contínuo pode ser subdividido em sistema binário de deflexão e sistema de deflexão múltipla^{5,6}. No sistema de deflexão binário uma gota está ou não carregada; as gotas carregadas são direccionadas para o substrato, ao passo que, as gotas não carregadas vão directamente para um calha onde são recolhidas e recicladas (Figura 2.2)^{5,6}.

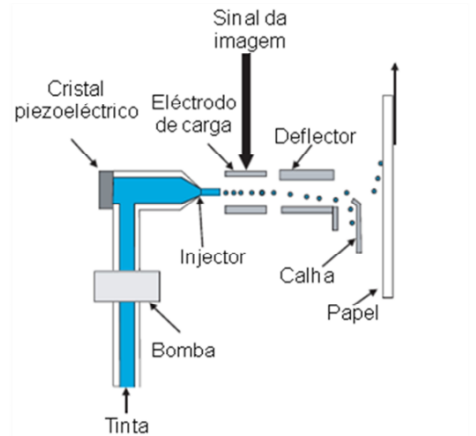


Figura 2.2 - Sistema de impressão *inkjet* em contínuo, com tecnologia de deflexão binária⁶.

No sistema de deflexão múltipla, as gotas recebem diferentes cargas e desta forma quando passam no campo eléctrico são deflectidas em diferentes direcções e transferidas para o substrato a diferentes níveis (Figura 2.3)^{5,6}.

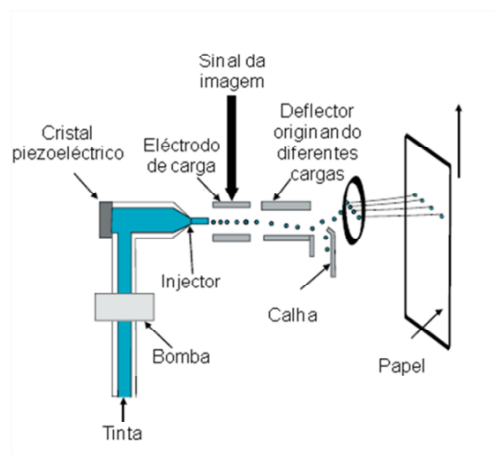


Figura 2.3 - Sistema de impressão *inkjet* em contínuo, com tecnologia de deflexão múltipla⁶.

O processo de impressão *inkjet* contínuo encontra aplicação na área comercial e industrial. No sector industrial destina-se à marcação e codificação de embalagens, e à impressão de moradas em envelopes e cabeçalhos; encontra também aplicações electrónicas, as quais incluem impressão de circuitos em cartões. O sector comercial é o que apresenta maior potencial futuro e onde as aplicações são mais variadas; estas incluem impressões em formato largo como painéis de informação ou cartazes de publicidade (*outdoor's*)^{6,9}.

2.2. *Drop on demand (DOD)*

Nas impressoras DOD, as gotas de tinta são lançadas dos injectores somente quando é necessária uma gota de tinta no substrato, de acordo com a informação digital a imprimir^{3,5,6,9,15}. Deste modo, o consumo de tinta é menor comparativamente ao método contínuo⁵. Segundo o mecanismo usado no processo de formação da gota individual, existem três tipos distintos de impressoras *inkjet* DOD: térmico, piezoeléctrico e electrostático⁶.

No processo térmico a formação da gota é conseguida recorrendo a energia térmica, sendo este processo conhecido por *bubble jet*. Neste processo, existe um elemento térmico de aquecimento que, quando aquece, origina a mudança de fase da tinta que está em contacto directo com ele. Desta forma, uma quantidade mínima de tinta vaporiza-se instantaneamente gerando uma bolha. À medida que a bolha se expande, a pressão no interior da cabeça de impressão aumenta forçando uma gota de tinta a formar-se no injector (Figura 2.4)^{3,6,9,15}. Quando o elemento térmico de aquecimento é desligado e arrefece, a bolha de vapor condensa e diminui de volume; ao mesmo tempo a pressão diminui e a gota liberta-se do injector em direcção ao substrato. Devido à repentina diminuição de pressão, a câmara de injeção volta a encher-se com tinta a partir do reservatório de tinta e o ciclo pode recomeçar novamente^{3,9,15}. O tamanho das gotas pode ser controlado através do período de aquecimento do elemento térmico³. As impressoras *inkjet* térmicas são relativamente baratas e permitem elevada qualidade de impressão, o que faz com que esta seja a tecnologia mais comum nas impressoras *inkjet* DOD^{3,6}.

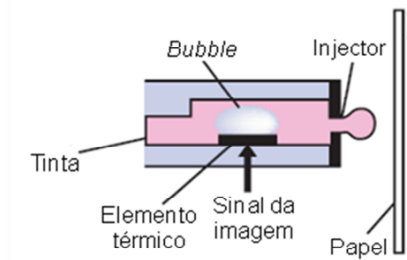


Figura 2.4 – Processo de impressão *inkjet* DOD térmico⁶.

Relativamente ao processo *inkjet* piezoelétrico, um cristal piezoelétrico expande-se e contrai-se quando recebe um impulso elétrico. A pressão resultante força a tinta a ser projectada (Figura 2.5)^{6,9,15}. A duração curta do impulso assim como a elevada pressão e velocidade de injeção permitem um controlo muito preciso do tamanho e da forma da gota, o que resulta numa elevada qualidade de impressão⁶. As gotas piezoelétricas DOD têm aproximadamente um volume de 14 pl e são um pouco menores que as produzidas pelo processo térmico (23 pl)⁶.

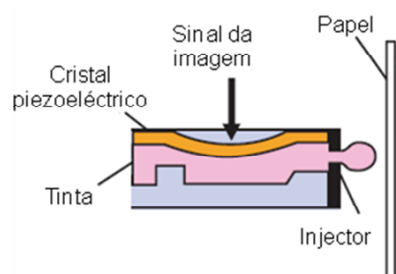


Figura 2.5 - Processo de impressão *inkjet* DOD piezoelétrico⁶.

Quanto ao processo *inkjet* electrostático existem diferentes variantes, mas a mais comum refere-se à existência de um campo elétrico entre o sistema *inkjet* e a superfície do material a ser impresso. Como resultado do campo de forças, uma gota de tinta é libertada (Figura 2.6)⁶.

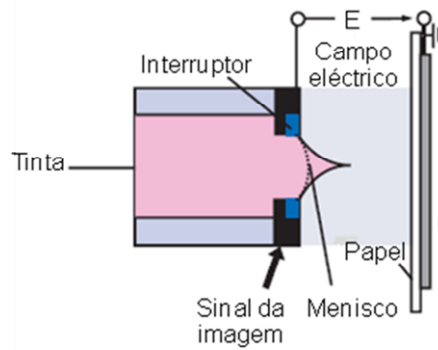


Figura 2.6 - Processo de impressão *inkjet* DOD electrostático⁶.

A tecnologia DOD encontra aplicações fundamentalmente nos escritórios e lares domésticos para impressão a partir de computadores pessoais, uma vez que, comparativamente à tecnologia de fluxo contínuo apresenta menor velocidade de impressão (velocidade de formação da gota 10 a 100 vezes menor) mas maior resolução^{6,8}. Em 2002, mais de 95 % das impressoras a cores que imprimiam a partir de computadores pessoais possuíam unidades DOD⁸.

A HP (Hewlett-Packard) domina o mercado da tecnologia DOD térmica de impressão *inkjet*. Este sistema é também utilizado por outras impressoras tais como a Lexmark, a Xerox e a Canon. A Epson é o vendedor principal de impressoras a cores que utiliza a tecnologia DOD piezoelétrica⁶.

CAPÍTULO 3

TINTAS PARA IMPRESSÃO *INKJET*

Na impressão *inkjet*, normalmente as tintas utilizadas são líquidas, no entanto, na impressão DOD existem marcas de impressoras que se especializaram em tintas que à temperatura ambiente se encontram no estado sólido e ao serem aquecidas mudam de fase (*hot-melt*)^{3,6}.

As tintas são constituídas por dois componentes fundamentais: o solvente e a substância corada. O solvente pode ser aquoso (tintas aquosas) ou orgânico (tintas orgânicas)^{3,5,6,8}. Relativamente à substância que confere cor, esta pode ser um corante ou um pigmento^{3,5,6,8}.

3.1. Tintas aquosas e tintas orgânicas

As tintas aquosas são as mais utilizadas nas impressoras *inkjet* DOD. Estas secam principalmente por absorção pelo que necessitam de superfícies bastante porosas, como o papel. Estas tintas possuem baixa toxicidade, e são usadas nas impressoras para escritório e lares domésticos.

Existem três requisitos que uma tinta *inkjet* aquosa deve possuir. O primeiro refere-se ao facto de a tinta permanecer fluida e não secar de modo a não obstruir os injectores da cabeça de impressão. Para prevenir a secagem da tinta são adicionados humectantes como o dietilenoglicol, o glicerol ou o polietilenoglicol; contudo estes têm um efeito negativo, uma vez que afectam o tempo de secagem da tinta na superfície do substrato⁶. O segundo requisito prende-se com a necessidade de a tinta secar rapidamente no papel impresso; tempos de secagem razoáveis são alcançados seleccionando uma mistura de solventes que promovam a absorção da tinta no papel⁶. Finalmente, a tinta deve proporcionar uma impressão com boa resolução numa variedade de papéis. Este requisito pode ser alcançado com o uso de agentes tensoactivos que diminuem a tensão superficial da tinta promovendo a sua rápida

absorção. A absorção rápida da tinta impede que esta se espalhe na superfície do papel contribuindo para uma impressão com boa resolução^{5,6,21}.

Uma formulação de tinta pode conter vários aditivos os quais transmitem propriedades funcionais específicas. Entre estas propriedades encontram-se o aumento da fluidez e adesão, redução da espuma, controlo da formação da gota, prevenção da corrosão da cabeça de impressão, estabilização do pH, prevenção do esbatimento da cor, aumento do brilho da cor, etc.⁶. A composição típica de uma tinta *inkjet* aquosa consiste em 2-5 % substância corada, 2-5 % aditivos, 30 % humectante e 65 % de água^{6,8,12-14}.

As tintas orgânicas são utilizadas em impressoras *inkjet* de fluxo contínuo (impressoras com aplicação industrial), e são mais complexas que as usadas nas impressoras *inkjet* DOD. Estas tintas utilizam solventes voláteis, e a sua secagem é feita principalmente por evaporação, o que faz com que seja indicada para imprimir em materiais não absorventes como metal ou plásticos^{5,6}. O aditivo principal nestas tintas é um sal condutor que fornece condutividade eléctrica à tinta para que a gota seja carregada no processo de impressão⁶.

3.2. Tintas base corante e tintas base pigmento

As substâncias que dão cor à tinta *inkjet* podem ser corantes ou pigmentos. Uma tinta é designada de base corante (ou corada) ou base pigmento (pigmentada), se utiliza na sua constituição, respectivamente, corante ou pigmento^{8,9,15}. Um corante é uma substância com cor que está completamente dissolvida num fluido, enquanto os pigmentos são partículas finas dispersas num fluido^{8,9,15}.

Os corantes têm a capacidade de produzir cores mais saturadas. Contudo, têm como desvantagens o facto de as cores tenderem a deteriorar-se, serem bastante sensíveis à água e mais vulneráveis aos gases ambientais como o ozono^{5,8,15}. Os pigmentos são produzidos a partir da combinação de milhares de moléculas e são muito maiores que os corantes, apresentando tamanhos entre 50 a 100 nm. As tintas pigmentadas têm a vantagem de serem mais estáveis, mais resistentes à luz (característica importante para a exposição de *outdoor's*), e são menos afectadas pelos factores ambientais; estas características podem ser explicadas pela estrutura cristalina dos pigmentos^{5,8,15,22,23}. O inconveniente das tintas pigmentadas é o facto de

apresentarem cores menos saturadas que os corantes^{5,8,10,15}. Uma outra desvantagem do uso de pigmentos resulta do facto destes terem tendência para aglomerar, o que pode provocar o entupimento dos injectores^{5,15}.

A penetração das tintas base corante no papel ou na camada de revestimento é muito maior do que no caso das tintas pigmentadas. Os corantes tendem a penetrar junto com o solvente, enquanto as partículas de pigmento formam um bolo filtrante na superfície do papel ou na camada de revestimento, originando cores mais intensas⁶.

A viscosidade, tensão superficial e o pH da tinta são parâmetros importantes tanto no processo de impressão como nas interacções entre a tinta e o papel^{12,13,24}. Normalmente a viscosidade de uma tinta situa-se entre 2-5 cP e a tensão superficial entre 30-40 mN/m, sendo que as tintas de cor apresentam geralmente menor tensão superficial comparativamente às tintas preto⁸. No processo de impressão, a viscosidade e o pH devem ser constantes para prevenir o espalhamento e a precipitação da tinta²⁴. A tensão superficial controla o tamanho e a forma da gota, e o processo de espalhamento desta na superfície impressa¹⁴. A baixa tensão superficial da tinta promove a sua absorção, minimizando desta forma a mistura de cores adjacentes (*inter color bleed*); além disso, aumenta a uniformidade de uma área impressa monocromática (reduzindo o *mottle*) e diminui o tempo de secagem da tinta²¹. Geralmente, as tintas de impressão *inkjet* são aniónicas, exibindo uma forte componente polar (polaridade de 70 a 80 %) ¹⁴.

3.3. Cor

A principal característica visual de uma tinta é a sua cor. Esta propriedade depende principalmente da quantidade e da natureza do corante ou pigmento utilizado³.

A caracterização perceptual da cor engloba três parâmetros: tonalidade ou tom, saturação (intensidade ou pureza) e luminosidade²⁵. A tonalidade ou tom indica o comprimento de onda dominante da luz reflectida, ou seja, indica se um objecto é azul, verde, vermelho, etc. A saturação de uma cor é determinada pela sua pureza e resulta da menor extensão que o comprimento de onda dominante abrange (Figura 3.1). Finalmente a luminosidade é a capacidade que a cor tem de reflectir a luz branca que

recebe; indica se uma cor é clara ou escura, tendo como limites definidos o branco e o preto²⁵.

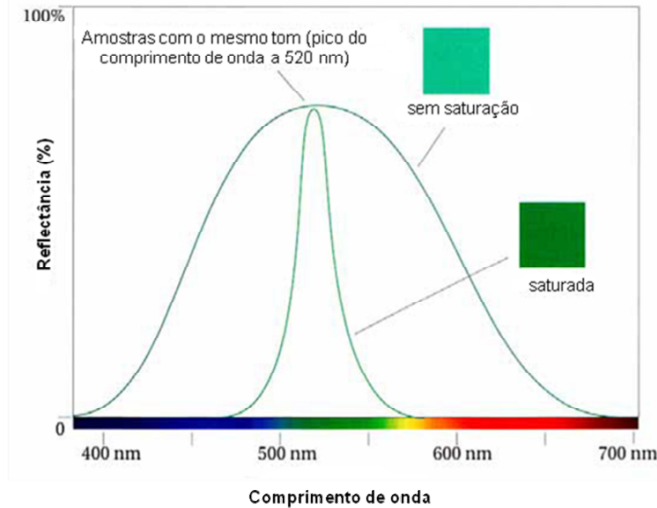


Figura 3.1 - Exemplo da saturação de cores visualizada no espectro²⁵.

As cores primárias subtractivas, ou seja, ciano, magenta e amarelo (CMY), são utilizadas nos processos de impressão, com aplicação de percentagens variadas das tintas, resultando nas cores percebidas pelo observador (Figura 3.2).

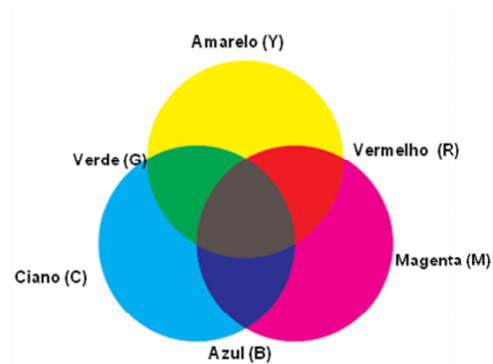


Figura 3.2 - Princípio subtractivo das cores⁹.

Uma tinta absorve ou subtrai da luz visível, todas as cores, excepto a sua própria cor. O magenta subtrai da luz branca, o comprimento de onda verde e reflecte o azul e o vermelho; assim, para identificarmos uma cor magenta, é necessário que

ocorra a mistura dos comprimentos de onda vermelho e azul provenientes do espectro. O ciano subtrai o comprimento de onda vermelho e reflecte o azul e o verde; o amarelo subtrai o comprimento de onda azul e reflecte o verde e o vermelho^{9,25}.

Na teoria, a combinação de ciano, magenta e amarelo perfeitamente puros, absorvem todos os comprimentos de onda da luz, resultando assim no preto. Como os corantes não são 100 % puros, alguns comprimentos de onda são reflectidos em vez de serem absorvidos, resultando assim numa cor castanho turvo. Para corrigir este efeito, adicionou-se a cor preta (K)^{9,25}. O preto permite obter imagens com maior contraste e nitidez, para além de diminuir o custo de impressão, pois o preto é a cor mais utilizada, evitando assim a aplicação das três cores substractivas para gerar esta^{9,25}.

A maior parte das impressoras *inkjet* usa quatro cores: ciano (C), magenta (M), amarelo (Y) e preto (K). Em fotografia, para aumentar o número de tons, os produtores começaram a produzir sistemas que utilizam até oito cores. A série de tintas de seis cores inclui para além do CMYK, o ciano e o magenta claro (c e m), enquanto a série de oito cores inclui adicionalmente o y e k⁹.

Os modelos de cor CIE (“*Comission Internationale d’Eclairage*”) permitem representar numericamente as cores percebidas²⁵. Um dos modelos é o CIELAB. Este é o modelo de cor mais completo, convencionalmente usado, para descrever todas as cores visíveis ao olho humano²⁵. Neste modelo, L^* representa o valor da luminosidade, variando entre 0 % (preto) e 100 % (branco), enquanto a^* e b^* são as duas coordenadas cromáticas que variam entre +120 e -120. A coordenada a^* varia entre o verde (valores negativos) e o vermelho (valores positivos), e a coordenada b^* varia entre o azul (valores negativos) e o amarelo (valores positivos) (Figura 3.3).

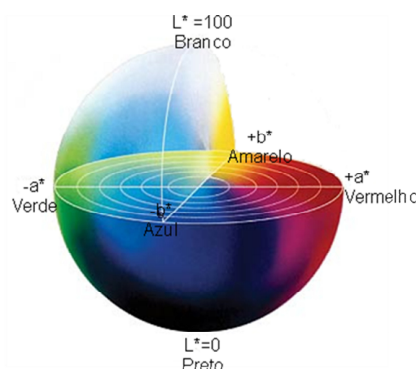


Figura 3.3 - Modelo de cor CIELAB²⁵.

CAPÍTULO 4

PAPÉIS PARA IMPRESSÃO *INKJET*

O papel continua a ser o material mais utilizado nos processos de impressão. Da mesma forma que a tecnologia das impressoras e as tintas têm evoluído, também o papel tem passado por alterações com o objectivo de melhorar o seu desempenho no processo de impressão. Contudo, produzir um papel com baixo custo que origine elevada qualidade de impressão *inkjet* é ainda um desafio.

O papel deve ser otimizado relativamente à recepção da tinta, de modo a obter-se uma boa qualidade de impressão, uma vez que, esta é determinada pelas interacções entre a tinta e o papel. O papel necessita de ser colado interna e superficialmente de forma a obter-se um resultado aceitável¹⁵.

O papel ideal para impressão *inkjet* deve imobilizar o corante (ou pigmento) da tinta à superfície do papel e absorver rapidamente o solvente da tinta^{4,6,8,14,17,26-28}.

Se a tinta for absorvida rapidamente na folha obter-se-á baixa densidade de impressão (baixa intensidade de cor) e a impressão é visível no verso da folha de papel (*strike-through*). Por outro lado, se a tinta não é absorvida suficientemente rápido, esta pode espalhar-se lateralmente na superfície resultando na mistura de cores adjacentes, má definição (*raggedness*) e alargamento da linha^{6,27,29}. Estes requisitos são contraditórios e é necessário encontrar um equilíbrio entre eles. Isto é possível, manipulando as características químicas da superfície do papel, como a hidrofiliabilidade / hidrofobicidade e as características estruturais, nomeadamente a porosidade, através de tratamentos de superfície^{6,8,15,29}. Entre estes tratamentos encontra-se a colagem superficial, o revestimento e a calandragem.

4.1. Composição do papel para *inkjet*

O papel para impressão *inkjet* é produzido maioritariamente a partir de pastas químicas branqueadas³. Uma folha de papel pode ser descrita como um produto composto de fibras celulósicas, fragmentos de fibras e aditivos químicos^{3,6}. Entre os aditivos mais utilizados encontram-se as cargas ou *fillers*, agentes de colagem interna, agentes de resistência a seco e a húmido, agentes de retenção e drenagem e os branqueadores ópticos. Podem ainda adicionar-se biocidas, anti-espumas e anti-floculantes^{3,6}.

4.1.1. Fibras

O papel é produzido a partir de uma mistura fibrosa em suspensão que é posteriormente drenada numa teia, prensada e seca³. As fibras celulósicas utilizadas nos papéis para impressão *inkjet* são provenientes da madeira de folhosas e resinosas. Normalmente, são utilizadas misturas destes dois tipos de fibras, podendo a percentagem de incorporação das folhosas variar entre 30 e 100 %, dependendo do fabricante. A percentagem relativa de incorporação contribui largamente para as propriedades finais do papel, nomeadamente para a qualidade de impressão. As resinosas, como o pinheiro ou o abeto, possuem fibras longas conferindo elevada resistência mecânica à folha de papel. As folhosas, como o eucalipto ou a bétula, possuem fibras curtas e permitem aumentar a opacidade, a lisura, a estabilidade dimensional e a formação do papel³.

4.1.2. Cargas

As cargas ou *fillers* consistem em partículas minerais brancas finamente divididas, normalmente de tamanho entre 3 a 10 μm , as quais preenchem os espaços vazios entre as fibras no papel^{3,6}. As cargas aumentam as propriedades ópticas do papel, como a opacidade, brancura e brilho^{1,6,30}. Por outro lado, a maioria das cargas são mais baratas do que as fibras, pelo que o seu uso permite substituir estas últimas, diminuindo os custos de fabrico do papel^{1,3,30}. Actualmente, as cargas são componentes essenciais de muitos tipos de papel, e em termos de peso, são o maior componente não fibroso do papel. Nos papéis para impressão, as cargas são

incorporadas em percentagens que variam entre 20 e 25 % do conjunto da massa fibrosa³. O carbonato de cálcio e o caulino são as cargas normalmente empregues nos papéis *inkjet*, mas outras, como o talco, os silicatos amorfos e o dióxido de titânio são também utilizadas^{3,6,30}.

4.1.3. Agentes de colagem interna

A colagem interna tem como objectivo estabelecer uma barreira à penetração e espalhamento de líquidos, geralmente água e soluções aquosas, através dos poros capilares da folha de papel². O termo colagem refere-se ao processo de tornar as fibras e as cargas hidrofóbicas com o objectivo de controlar as interacções líquido – papel^{2,3}. Os agentes de colagem interna mais comuns são resinas e agentes de colagem sintéticos como o AKD e o ASA^{1-3,30}.

As resinas são obtidas a partir de resinosas, e são utilizadas em sistemas ácidos de produção de papel conjuntamente com sulfato de alumínio^{1-3,30}. Os agentes de colagem sintéticos, AKD e ASA, são recomendados em processos de produção de papel neutros ou alcalinos^{1-3,30}. Apesar do AKD ter dominado o mercado europeu até há pouco tempo, actualmente, o ASA tem vindo a ganhar importância. O ASA é mais reactivo que o AKD, e o seu poder colante é desenvolvido ainda na máquina de papel, ao passo que o AKD necessita de temperatura elevada e algum tempo de cura^{2,30}.

4.1.4. Agentes de resistência a seco

A resistência a seco é uma propriedade estrutural inerente à folha de papel e é devida principalmente às ligações entre as fibras durante a consolidação e secagem da folha¹. Frequentemente é necessário aumentar as propriedades de resistência da folha de papel por meios químicos¹. Muitos polímeros, naturais ou sintéticos, solúveis em água e capazes de formarem ligações de hidrogénio são utilizados como agentes de resistência a seco^{1,30}. Comercialmente, os mais importantes são o amido, colas vegetais e poliacrilamidas^{1,30}. O amido é contudo o agente de resistência a seco mais utilizado, pelo facto de ter um custo relativamente baixo e de este ser obtido a partir de fontes renováveis como a batata, o milho, o trigo, a tapioca e a cevada^{1,3,30,31}. O amido adicionado à suspensão fibrosa aumenta a resistência mecânica interna do papel

através da formação de pontes de hidrogénio com as fibras celulósicas^{3,31}. Funciona também como agente de retenção, agente de drenagem e é usado como emulsionante na colagem alcalina com ASA³¹.

4.1.5. Agentes de resistência a húmido

Os agentes de resistência a húmido propiciam à folha a capacidade de manter uma proporção da sua resistência a seco quando é molhada^{1,30}. A resistência a húmido consegue-se favorecendo as ligações entre as fibras na presença de água através de ligações cruzadas¹. A escolha dos agentes de resistência a húmido depende do pH do processo; em sistemas ácidos utilizam-se resinas de ureia-formaldeído (UF) e melamina-formaldeído (MF). Em sistemas neutros ou alcalinos são usadas resinas poliamida-epiclorohidrina (PAE)^{1,30}, sendo estes os sistemas utilizados actualmente.

4.1.6. Agentes de retenção e drenagem

Os agentes de retenção e drenagem são químicos que quando adicionados à suspensão fibrosa auxiliam no processo de drenagem aquando da formação da folha de papel¹. Estes agentes são normalmente polímeros de cadeia longa, catiónicos, aniónicos ou neutros, e funcionam através do processo de floculação^{1,3}. Permitem também melhorar a retenção de finos e cargas, impedindo que estes se percam no processo de drenagem^{1,3}. Como exemplo de agentes de retenção encontram-se poliamidas, poliácridamidas ou polietilenaminas e também o amido catiónico^{1,3,30,31}. Estes agentes quando adicionados em excesso têm um impacto negativo na formação do papel, isto é, originam uma distribuição não uniforme das fibras na folha de papel³.

4.1.7. Branqueadores ópticos

No processo de produção de papel são adicionados agentes químicos com o objectivo de melhorar as propriedades ópticas do papel. Estes agentes químicos são designados por branqueadores ópticos ou OBA (*optical brightening agents*). São agentes que possuem a capacidade de absorver energia na zona dos ultravioletas e

reemitem-na no visível, na zona do azul. Este facto permite aumentar a brancura do papel quando exposto à luz UV^{3,6}.

4.2. Categorias dos papéis para *inkjet*

A maior parte dos papéis para *inkjet* são papéis multifuncionais, não revestidos, com colagem interna e / ou superficial, utilizados tanto em impressoras a laser e fotocopiadoras como em impressoras *inkjet*⁶. Existem quatro categorias principais de papéis para impressão *inkjet*: papel comum, papel comum com colagem superficial, papéis revestidos utilizando sílica e finalmente papéis revestidos com qualidade fotográfica (Figura 4.1)³²⁻³⁴. O preço por folha aumenta à medida que a qualidade de impressão aumenta, isto é, à medida que caminhamos do papel base (base da pirâmide na Figura 4.1) em direcção ao papel fotográfico (topo da pirâmide na Figura 4.1).

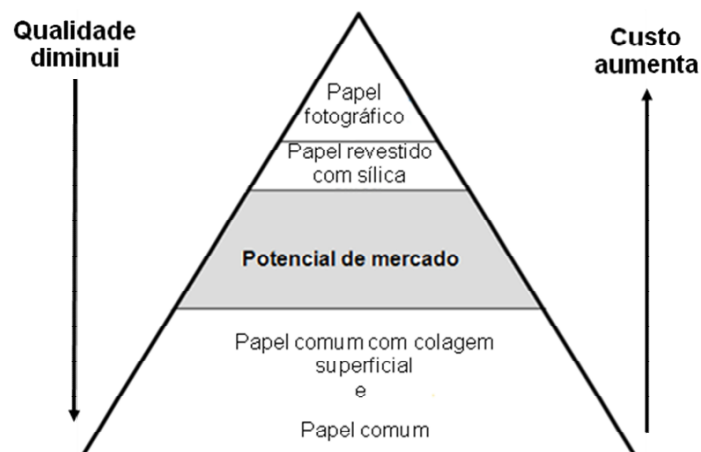


Figura 4.1 - Relação qualidade / custo dos diferentes grupos de papéis para impressão *inkjet*^{8,27,33}.

O papel comum tem colagem interna e é especialmente produzido para utilização em impressoras ligadas a computadores pessoais, fotocopiadoras e para aplicações de escritório em geral^{8,9}. Encontra-se disponível em grande quantidade e a baixo preço⁹. A diferença entre o papel comum e o papel comum com colagem superficial está precisamente na colagem superficial deste último, tratamento que o torna mais branco e mais receptivo à impressão *inkjet*⁸. Estes dois tipos de papel são convenientes para impressões de rotina, contudo não permitem impressões de elevada qualidade³³.

No topo da pirâmide qualidade / custo, encontram-se os papéis *inkjet* com qualidade fotográfica e imediatamente abaixo, posicionam-se os papéis revestidos com uma camada de sílica usando como ligante o álcool polivinílico (PVA)³³. Estes revestimentos originam elevada brancura e permitem a reprodução de uma grande gama de cores, assim como, imagens bem definidas⁸.

Na Figura 4.2 é possível observar o comportamento distinto entre os vários papéis na interacção com as tintas.

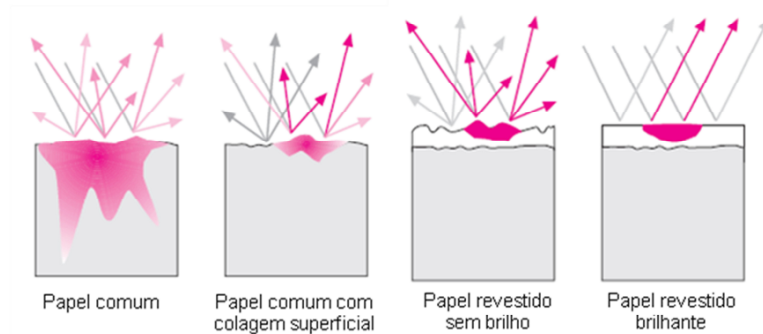


Figura 4.2 - Características de reflexão da impressão sobre os vários tipos de papel⁹.

No papel comum, a absorção e o espalhamento da tinta originam baixa resolução e baixa densidade de impressão. No papel comum com colagem superficial, o espalhamento e a absorção da tinta são fenómenos mais controlados, originando densidade de impressão um pouco superior à do papel comum. A superfície irregular do papel revestido não brilhante (*matte*), reflecte a luz de uma forma difusa, mas a tinta mantém-se à superfície do revestimento originando elevada densidade de impressão. Por último, o papel revestido brilhante tem uma superfície uniforme, e a tinta que se fixa à superfície, reflecte a luz no seu máximo produzindo impressões com densidade de cor elevada e brilho⁹.

As exigências do mercado centram-se na procura de papéis que ofereçam um desempenho superior aos papéis não revestidos mas que tenham um custo aceitável. A disponibilidade deste tipo de papéis preencherá a lacuna existente entre o papel de elevado custo revestido com sílica e o papel não revestido de baixa qualidade (Figura 4.2)^{8,32,33}. Os elementos críticos para preencher esta lacuna passam por encontrar um pigmento menos dispendioso do que a sílica e pela capacidade de usar o amido (mais barato) como co-ligante com o álcool polivinílico (mais caro), para reduzir o custo do papel tratado³³.

4.3. Tratamentos de superfície

As exigências dos consumidores em relação ao desempenho dos papéis para impressão *inkjet* conduzem à inovação da tecnologia e dos tratamentos de superfície do papel. Através dos tratamentos de superfície, é possível modificar a energia de superfície, porosidade e rugosidade do papel, características fundamentais na interação tinta – papel, sendo esta interação determinante para a qualidade de impressão. A colagem superficial e o revestimento são os tratamentos de superfície normalmente utilizados. Na colagem superficial, a formulação é essencialmente constituída por ligante (cola) e um agente hidrofóbico apresentando um teor de sólidos entre 2 a 15 %. As formulações de revestimento contém vários componentes, tais como, pigmentos, ligantes, dispersantes, anti-espumas, espessantes, entre outros aditivos, e apresentam um teor de sólidos acima de 67 – 68 %³⁵.

4.3.1. Colagem superficial

A colagem superficial é uma operação que consiste em aplicar, sob pressão, em ambas as faces do papel, uma solução de amido que pode conter um agente de colagem^{36,37}.

O processo de colagem superficial é realizado com o objectivo de melhorar determinadas propriedades do papel, entre as quais se incluem a hidrofobicidade, a resistência superficial, as propriedades ópticas, a porosidade e a rugosidade. Estas propriedades influenciam grandemente o espalhamento, penetração e secagem da tinta *inkjet*^{2,26,29,37-42}. Uma dispersão convencional de colagem superficial consiste em amido catiónico, o qual fornece rigidez e resistência, e um agente de colagem em suspensão que torna a superfície hidrofóbica com vista à diminuição da absorção de líquidos^{38,39}. Como alternativa à formulação de colagem convencional têm sido desenvolvidas soluções aquosas de amidos modificados^{31,39,41,42}. Outros agentes, como o álcool polivinílico, o alginato de sódio, a carboximetilcelulose^{8,11,20,36}, poliuretano, copolímeros de estireno-acrilato, copolímeros de estireno-anidrido maleico, são também usados^{16,29,38,39,43}. A introdução de pigmentos na formulação de colagem superficial permite aumentar a brancura, diminuir a porosidade, aumentar a lisura e a opacidade, contribuindo para a imprimabilidade do papel^{2,44,45}. Neste caso, o

processo é designado por pigmentação, e corresponde à aplicação sobre o papel base, de um filme com cerca de 2 a 7 g/m², em cada face⁴⁴.

A aplicação de sistemas constituídos por nanopartículas de sílica juntamente com agentes de ligação de zircónio proporcionam um melhor desempenho dos tratamentos de superfície. Ensaio realizados utilizando compostos de zircónio com a finalidade de aumentar a eficiência de vários amidos modificados ou de agentes de colagem superficial sintéticos, mostraram um aumento na eficiência da colagem superficial. Este resultado tem consequências positivas ao nível da qualidade do papel, da *runnability* da máquina (capacidade do papel passar pela operação de colagem superficial sem causar perturbações e paragens) e nos custos totais⁴⁶.

Estudos efectuados na síntese de novos produtos com possível aplicação na colagem superficial, nomeadamente agentes quaternários derivados de ácidos gordos, conduziram a resultados positivos no que concerne à qualidade de impressão²⁹.

A eficiência da colagem superficial depende de factores como^{20,37-40,45}:

- Propriedades do papel base: gramagem, densidade, colagem interna, energia de superfície, porosidade e rugosidade;
- Formulação de colagem: composição, viscosidade e pH;
- Condições de aplicação: tecnologia de aplicação e velocidade utilizada, tempo e temperatura de secagem;
- Pós-tratamento: calandragem.

Os papéis com colagem superficial são baratos, contudo não permitem impressões com elevada qualidade; para melhorar a imprimabilidade é necessário recorrer ao revestimento^{4,8}.

4.3.1.1. Componentes da formulação de colagem superficial

A) Colas ou ligantes

As colas ou ligantes são o maior constituinte da formulação de colagem superficial.

Um ligante ideal deve possuir as seguintes características⁴⁷:

- Bom poder ligante,
- Boas propriedades de retenção de água,
- Facilidade em ser misturado ou dissolvido em água,
- Compatibilidade com os outros componentes da formulação,
- Efeito positivo na viscosidade da formulação,
- Durabilidade mecânica e química,
- Boas propriedades ópticas,
- Inofensivo para a saúde,
- Baixa tendência para formar espuma,
- Baixo custo.

Os ligantes podem ser classificados dependendo da sua solubilidade em água e da sua origem. No grupo dos ligantes não solúveis em água encontram-se os látexes (ligantes sintéticos), como estireno-butadieno, estireno-acrilato e acetato polivinílico. Dentro do grupo dos ligantes solúveis em água existem os naturais como os amidos ou a carboximetilcelulose (CMC) e os sintéticos como o álcool polivinílico (PVA)⁴⁷.

Amido

O amido é o terceiro componente, em peso, usado na produção de papel, apenas superado pelas fibras celulósicas e pelas cargas³¹. Pode ser adicionado à suspensão fibrosa (amido de massa) ou pode ser aplicado na superfície da folha já formada (amido de superfície). Neste último caso, o amido é aplicado como um filme (colagem superficial) ou é usado como ligante no revestimento^{3,31}.

O amido de superfície funciona como uma cola que liga as fibras da superfície aumentando a resistência superficial, rigidez, lisura, densidade e estabilidade dimensional^{3,31}.

O amido nativo pode ser modificado de modo a produzir as propriedades desejadas no processo de colagem superficial. Os tipos de modificação podem ser classificados em dois grupos principais: degradação e substituição⁴⁸. O amido é um polímero natural de elevada massa molecular que pode ser degradado com um elevado grau de controlo, por conversão enzimática ou por oxidação^{30,31,49}. As reacções de substituição permitem obter amidos hidrofóbicos e amidos com diferentes cargas iónicas, principalmente catiónicos mas também anfotéricos (amido com grupos catiónicos e aniónicos)^{1,30,31,39,41,42,50,51}.

Látexes

Os látexes são dispersões aquosas coloidais de partículas poliméricas esféricas com diâmetros compreendidos entre 0,05 e 0,30 μm ^{2,52,53}. Em cada tipo de látex podem ser encontradas variações na composição, modificação funcional (funcionalização com ácidos carboxílicos, amidas ou grupos hidroxílicos), estrutura molecular, tamanho de partícula, etc⁵³.

Os látexes são caracterizados por propriedades como o pH, composição, tamanho de partícula, temperatura de transição vítrea, propriedades coloidais (carga superficial da partícula), propriedades reológicas, propriedades moleculares do polímero (massa molecular, ramificações), propriedades mecânicas e energia de superfície do filme de látex⁵³.

Álcool polivinílico

O PVA é o ligante sintético mais forte no mercado sendo cerca de quatro vezes mais eficiente que o amido⁶. Devido à sua resistência e hidrofiliidade é o ligante mais utilizado com a sílica em revestimentos para *inkjet*^{6,8}. O PVA forma um filme resistente e aumenta a imprimabilidade⁸. O PVA é caracterizado pela sua massa molecular e pelo seu grau de hidrólise (grau de conversão do acetato polivinílico em álcool

polivínilico). A massa molecular controla a reologia da formulação e o poder ligante para adesão dos pigmentos, enquanto a imprimabilidade e a densidade óptica são controlados pelo grau de hidrólise⁸. Tanto o PVA completamente hidrolisado (98,0 a 98,8 % hidrólise) de baixa massa molecular como o de média massa molecular são recomendados para aplicação em formulações pigmentadas com sílica²⁰. O PVA não possui carga iônica sendo compatível com aditivos catiónicos e agentes de colagem superficial²⁰.

Na colagem superficial *inkjet* sem incorporação de pigmentos, o PVA é usado como o maior componente da formulação pois este assegura uma rápida secagem da tinta e permite obter cores com elevado brilho⁵⁴.

No entanto, por vezes, não é aplicado um só ligante, mas um sistema de ligantes. Normalmente, um sistema de ligantes consiste na combinação de dois ligantes; um ligante principal, responsável pela função de colagem e um co-ligante que tem como função ajustar as propriedades reológicas e de retenção de água da formulação⁴⁷.

Na selecção de um ligante devem ter-se em conta critérios como o preço, o desempenho da formulação de colagem (reologia e *runnability*), desempenho da camada de cola aplicada em termos de resistência, porosidade, propriedades ópticas e absorção das tintas⁴⁷.

B) Aditivos

Os aditivos normalmente utilizados na colagem superficial incluem branqueadores ópticos e agentes fixadores de corantes⁸. Os branqueadores ópticos têm como objectivo aumentar a brancura do papel tratado. Os agentes fixadores de corantes, tal como o próprio nome indica, são usados para fixar os corantes das tintas *inkjet* na sua superfície.

Como foi referido anteriormente, a impressão *inkjet* requer a retenção e fixação do corante da tinta na superfície do papel revestido. Este requisito é alcançado através do uso de pigmentos específicos como a sílica, com uma estrutura porosa controlada

e/ou através de aditivos químicos designados por aditivos catiónicos que fixam o corante à superfície do revestimento⁵⁵.

A maior parte das tintas *inkjet* são soluções diluídas de corantes ácidos apresentando carácter aniónico^{26,55}. Deste modo, os corantes fixam-se ao aditivo catiónico por interacção electrostática^{5,8,14,26}.

Os aditivos catiónicos são geralmente polímeros solúveis em água que contém uma grande percentagem de grupos amino terciários e quaternários, sendo adicionados nas formulações em pequenas proporções. Exemplos de alguns destes aditivos são o cloreto de polidialildimetilamónio (poli-DADMAC), etilenoimina, copolímero de estireno e anidrido maleico imida (SMAI), polivinilpirrolidona (PVP) e polivinilamina^{8,55}.

A incorporação dos aditivos catiónicos nas formulações de revestimento e/ou colagem superficial aumentam a densidade de impressão tornando o papel particularmente apto para a impressão a cores^{8,55}. Para além da qualidade de impressão, podem também ter um efeito positivo no brilho e na resistência da impressão à água. Certos polímeros usados como aditivos catiónicos têm boas propriedades de formação de filme, contribuindo para uma melhoria das propriedades de superfície da folha revestida em termos de brilho. A resistência à água da imagem impressa é uma propriedade que deve ser considerada nas aplicações de *outdoor's*⁵⁵.

C) Pigmentos

A incorporação de um baixo teor de pigmentos na colagem superficial aumenta as propriedades de superfície do papel nomeadamente a lisura, brancura, opacidade e diminui a porosidade⁴⁴.

Os pigmentos são caracterizados tendo em conta os seguintes parâmetros^{52,56}: dimensão e distribuição granulométrica da partícula, forma da partícula, densidade, índice de refração, brancura, etc.

Uma grande variedade de pigmentos pode ser utilizada, sendo os mais comuns o caulino, o carbonato de cálcio, a sílica e o dióxido de titânio^{2,52,56}. Recentes estudos envolvem a aplicação de zeólitos^{27,33}.

Caulino

O caulino é um mineral natural branco de forma plana, composto de silicatos de alumínio hidratados. A caulinite é a variedade mais comum, no entanto a bentonite é também utilizada no papel^{2,6,52,57}. É a forma plana das partículas e a sua facilidade de dispersão em água que tornam este pigmento bastante utilizado no revestimento do papel, conferindo-lhe brilho e rigidez^{2,52}. Para além disso, não apresenta problemas de aplicação, obtendo-se uma boa cobertura da superfície com uma camada fina de caulino originando uma boa qualidade de impressão⁵⁷.

Carbonato de cálcio

O carbonato de cálcio é para além do quartzo, o mineral mais comum à superfície da terra. Ocorre em duas formas cristalinas: calcite e aragonite^{52,58}. Os pigmentos de carbonato de cálcio utilizados nos tratamentos superficiais do papel provêm do processamento do calcário, quer por moagem designando-se por GCC (*ground calcium carbonate*) ou por via química designando-se por PCC (*precipitated calcium carbonate*)^{2,52,58}. De todos os pigmentos utilizados, o GCC é o que apresenta melhor relação preço / qualidade; algumas razões para o seu bom desempenho incluem rapidez de secagem aquando da aplicação, bom comportamento reológico, boa opacidade e boa qualidade de impressão⁴⁸. Os carbonatos de cálcio precipitados são mais finos, têm maior brancura e opacidade, mas são mais caros⁵². Comparativamente ao caulino, os carbonatos de cálcio apresentam maior brancura⁵⁸.

Sílica

Os pigmentos de sílica são usados pela indústria de papel desde os anos 60, pois contribuem positivamente para a brancura, opacidade e qualidade de impressão⁸. Actualmente são dos pigmentos mais usados em revestimentos para *inkjet*⁶. Existem quatro tipos principais de sílica: coloidal, fumada, gel e precipitada (Tabela 4.1)^{6,8}.

Tabela 4.1 - Características que diferenciam os diferentes tipos de sílicas⁸.

Tipo de sílica	Descrição
Sílica coloidal	Partículas não porosas de sílica amorfa finamente divididas (7-100 nm).
Sílica fumada	Partículas não porosas de sílica amorfa finamente divididas (5-40 nm).
Sílica gel	Sílica porosa amorfa conhecida por ter uma elevada área superficial interna. Pura, composta virtualmente por 100 % de dióxido de silício.
Sílica precipitada	Sílica porosa amorfa composta por mais de 98 % dióxido de silício. As partículas primárias formam aglomerados com tamanhos que variam entre 50-100 μm .

A diferença entre os vários tipos de sílica reside no volume e diâmetro de poros, e na distribuição do tamanho de poros^{6,8}. As partículas de sílica têm uma elevada porosidade interna que proporciona um volume de vazio adicional para absorção de líquidos, possuindo adicionalmente, uma elevada área superficial disponível para adesão da tinta^{6,8}. A sílica gel e a sílica precipitada são predominantemente utilizadas em papéis revestidos não brilhantes, ao passo que, a sílica fumada e a coloidal são utilizadas em papéis com acabamento brilhante⁸. Apesar da grande desvantagem na utilização da sílica ser o seu elevado custo, a sua estrutura fornece excelentes propriedades para absorção da tinta, o que origina uma qualidade de impressão muito boa.

4.3.2. Revestimento

O revestimento preenche as irregularidades e cobre a superfície do papel base determinando a melhoria da qualidade de impressão⁵⁹. A operação de revestimento consiste na aplicação de uma camada (na ordem dos 10 μm), consistindo principalmente de pigmentos minerais e ligantes, numa ou em ambas as faces do papel². A formulação de revestimento é uma suspensão de múltiplos componentes, desenhada para alcançar as propriedades objectivo da camada de revestimento final e também para que esta seja aplicada sem causar problemas durante a operação de revestimento². Após a aplicação da quantidade desejada, o papel é seco, podendo depois ser calandrado para melhorar a lisura e o brilho, no entanto, esta operação diminui a espessura e a opacidade^{8,19,59}.

Os componentes principais da formulação de revestimento são os pigmentos, constituindo entre 80 a 95 % do peso seco da camada de revestimento^{56,59}.

Outro componente importante da formulação é o ligante; este componente funciona como uma cola, pois tem a função de ligar as partículas de pigmento entre si, e também ligar estas ao papel base. Por outro lado, afecta a viscosidade e consequentemente as propriedades de fluxo da formulação. É usado em proporções variáveis entre 5 a 20 % (em peso) relativamente à quantidade de pigmento⁵⁹.

Para além dos pigmentos e dos ligantes, a formulação de revestimento pode ainda conter espessantes, que modificam a reologia e a retenção de água, funcionando também como co-ligantes pois possuem boas propriedades de colagem⁵⁹. Outros aditivos com diferentes características funcionais podem ser adicionados; entre estes encontram-se os agentes dispersantes, branqueadores ópticos e anti-espuma, sendo aplicados em quantidades abaixo de 2 % (em peso) relativamente ao teor de sólidos totais^{2,59}.

Vários estudos têm focado o efeito de diferentes variáveis nas propriedades de estrutura e na química da camada de revestimento, assim como no impacto destas na qualidade de impressão. As variáveis mais importantes são: o tipo de pigmento, a forma e a distribuição granulométrica^{6,8,12-14,17,23,28,32,55,60-65}, o tipo e a quantidade de ligante^{8,14,32}, tipo e quantidade de modificador reológico^{64,66}, uso de aditivos catiónicos fixadores de corante^{4,8,32,55}, propriedades do substrato^{19,61,65,67,68} e calandragem^{12,60}.

As propriedades do revestimento podem ser explicadas em larga medida pelas características dos pigmentos, pelo facto destes serem os maiores constituintes da formulação de revestimento⁵⁶. O tamanho das partículas afecta a brancura, opacidade, lisura, abrasividade, necessidade de ligante e a capacidade de adsorção da tinta à superfície (*ink hold-out*)^{6,58}. A distribuição granulométrica afecta o empacotamento das partículas originando uma estrutura de revestimento mais aberta ou mais fechada, com consequente impacto sobre a absorção da tinta⁶. A forma das partículas determina também o empacotamento, e adicionalmente tem efeito sobre o brilho; partículas mais planas aumentam o brilho^{6,56}. O tipo de pigmento e as misturas de pigmentos influenciam as características de impressão ao nível da cor (densidade óptica, capacidade de reprodução de cor) mas também o *sharpness* (ou *blur*), o *mottle* e o *inter color bleed*^{6,8,12,13,28,32,55,62,64,65}.

CAPÍTULO 5

IMPRIMABILIDADE

A imprimabilidade é o termo genérico que dá indicação do modo como o papel interage com a tinta no processo de impressão^{69,70}. Sendo a impressão um processo interactivo, a imprimabilidade é resultado das interacções entre a tinta e o papel e também das variáveis do processo de impressão^{69,70}. A imprimabilidade é afectada pelas características estruturais do papel como permeabilidade, porosidade e também pelos parâmetros físico-químicos como a energia de superfície.

Diferentes tipos de análise a partir da medição de ângulos de contacto, tais como, a determinação da energia de superfície, o espalhamento e a absorção de líquidos, permitem avaliar a dinâmica de interacção entre o papel e os fluidos, característica fundamental no processo de impressão.

Propriedades ópticas e de superfície, tais como, a brancura, opacidade, brilho e lisura afectam também a imprimabilidade⁶⁹.

5.1. Propriedades estruturais, ópticas e de superfície do papel

As propriedades fundamentais na caracterização do papel são de natureza física e entre elas encontram-se a gramagem e a permeabilidade ao ar. Outras propriedades importantes são as propriedades ópticas e de superfície.

5.1.1. Propriedades estruturais e de superfície

Gramagem

Esta é a propriedade mais importante na especificação do papel. A gramagem é definida pela quantidade de massa de papel por unidade de área e é expressa em

g/m^2 . A gramagem afecta tanto as propriedades mecânicas do papel como as propriedades ópticas^{52,71}.

Permeabilidade ao ar

A permeabilidade do papel ao ar é a medida do fluxo de ar, através de uma área definida do papel, provocado por uma determinada diferença na pressão entre as duas faces da amostra de papel. Esta propriedade tem unidades de $\mu\text{m/Pa.s}$. A permeabilidade ao ar do papel pode ser usada como um indicador de variáveis como a absorção, densidade aparente, eficiência de filtração para líquidos ou gases. É influenciada quer pela estrutura interna (tipo e comprimento da fibra, tipo e quantidade de cargas, colagem) como pelo acabamento de superfície do papel (calandragem, presença ou ausência de revestimento)⁷¹.

Lisura

A lisura, termo oposto da rugosidade é uma característica importante de superfície dos papéis. Um papel é liso ou rugoso consoante as irregularidades à superfície são pequenas ou grandes.

Esta propriedade pode ser acedida através de métodos directos ou indirectos². Nos métodos indirectos, a rugosidade do papel é quantificada através de instrumentos baseados no princípio de escoamento de ar. A quantificação do escoamento do fluxo de ar, pode ser determinada quer por fixação do volume de ar e medição do tempo necessário para que todo o ar escoe na superfície da folha (métodos Bekk e Gurley), quer fixando o tempo e medindo o volume de ar que escapa na superfície da folha (método Bendtsen)⁷².

Neste trabalho, o método indirecto usado para determinação da lisura foi o método Bekk. A lisura Bekk é definida como o tempo necessário (em segundos) para fazer escoar radialmente, 10 cm^3 de ar, sob um determinado diferencial de pressão, entre a superfície da amostra e uma superfície plana em forma de anel com a área de 10 cm^2 .

Os métodos directos para a quantificação da rugosidade baseiam-se nas imagens das características topográficas da superfície, obtidas usando métodos de contacto ou técnicas baseadas na interacção da luz com a superfície². A perfilometria óptica é uma dessas técnicas, permitindo fazer o varrimento da superfície do papel, a diferentes escalas, contribuindo desta forma para a definição dos factores responsáveis pela aparência (nomeadamente em termos de brilho) e pela imprimabilidade do papel^{3,72}.

5.1.2. Propriedades ópticas

Quando um feixe de luz incide sobre uma folha de papel, uma parte dessa luz é reflectida e a restante penetra no interior da folha. No interior da folha, a luz dispersa-se em todas as direcções; alguma desta luz, eventualmente, pode ser reflectida para o exterior da folha, outra parte é transmitida através da folha e a restante é absorvida (Figura 5.1). As medições de reflectância permitem determinar a quantidade de luz reflectida, transmitida e absorvida^{73,74}. É com base nestas medições que se obtêm a brancura e a opacidade.

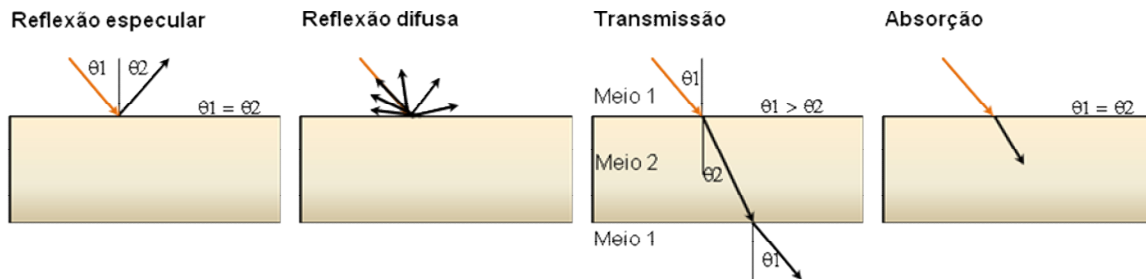


Figura 5.1 - Interações da luz com o papel.

Opacidade

A opacidade é a medida da quantidade de luz transmitida através do papel, sendo que, quando não há luz transmitida a opacidade é 100 %³⁶.

Esta propriedade óptica depende essencialmente da dispersão e da absorção de luz pelo papel. Quanto mais luz for dispersa no interior da folha ou absorvida pelo papel, maior será a opacidade.

Por sua vez, a dispersão de luz depende de dois factores: do número de interfaces fibra / ar ou pigmento / ar e também do índice de refração (relação entre a velocidade da luz no material e no vácuo) dos materiais constituintes dos papéis⁷⁴. O maior número de interfaces sólido / ar, isto é, a quantidade de espaços vazios existentes na estrutura da folha de papel, contribuem para o aumento da opacidade. Por outro lado, o maior índice de refração dos materiais que constituem o papel permite uma maior dispersão de luz, originando maior valor de opacidade.

Relativamente à absorção de luz, esta depende essencialmente da composição química do papel, nomeadamente da presença de grupos moleculares que conferem cor^{3,74}.

Assim, pode dizer-se que a opacidade é influenciada pela quantidade e tipo de carga, grau de brancura das fibras e revestimento⁷³. Esta é uma propriedade muito importante quando os papéis são impressos em ambas as faces ou quando as folhas são colocadas umas em cima das outras como acontece nos livros, pois um papel opaco impede que a imagem se veja no verso da folha ou através de uma folha sobreposta³. Para papéis de impressão, o valor da opacidade é geralmente superior a 90 %^{52,73}.

Brancura

A brancura do papel é baseada na medida de reflectância da luz azul a um comprimento de onda de 457 nm^{36,73,74}. À semelhança da opacidade, também a brancura é determinada pela interacção entre a difusão e a absorção de luz. Um papel será tanto mais branco quanto maior for a quantidade de luz reflectida e menor for a quantidade de luz absorvida³. Contudo, as substâncias com cor têm um efeito decisivo na brancura, enquanto a dispersão de luz tem apenas um pequeno efeito nesta propriedade óptica⁷⁴.

A brancura do papel deve ser elevada, pois o contraste entre a brancura do papel e a cor da tinta impressa beneficia a percepção da imagem impressa³. Para papéis de impressão, o valor da brancura está normalmente compreendido entre 70 e 95 %^{52, 73}.

5.1.3. Análises de ângulo de contacto

Quando um líquido está em contacto com um sólido existem três forças a actuar no ponto onde se encontram as três fases (sólida, líquida e de vapor): a tensão interfacial sólido - líquido (γ_{SL}), a tensão superficial do líquido (γ_{LV}) e a energia de superfície do sólido (γ_{SV})^{3,75}. O ângulo de contacto é definido como o ângulo formado entre a superfície do sólido e a tangente à superfície do líquido no ponto triplo⁷⁵ (Figura 5.2). O ângulo de contacto é uma medida usual da hidrofobicidade de uma superfície e pode fornecer informação sobre a energia dessa superfície.

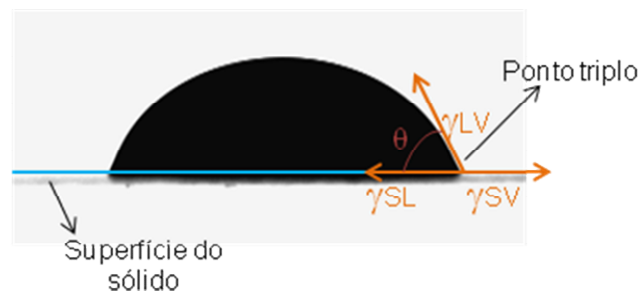


Figura 5.2 - Gota de líquido sobre a superfície do sólido.

Energia de superfície

A energia de superfície é definida como o trabalho que é necessário realizar para aumentar a superfície em uma unidade de área, apresentando unidades de mJ/m^2 ou mN/m ⁷⁶. Para avaliar a energia de superfície do papel é determinado o ângulo de contacto formado por vários solventes sobre o papel. Contudo, as medições de ângulo de contacto no papel são uma questão controversa, pois os papéis não são um material ideal, sendo rugosos, porosos e quimicamente heterogêneos, propriedades que afectam o verdadeiro valor do ângulo de contacto^{2,67,76,77}. No entanto, as medições de ângulo de contacto são frequentemente utilizadas, principalmente, devido à disponibilidade de bons equipamentos de medida e devido à correlação entre os valores de energia de superfície calculados e as propriedades do papel^{67,77}.

Existem diferentes modelos teóricos que permitem calcular a energia de superfície; entre eles encontra-se o modelo da média geométrica desenvolvido por

Owens, Wendt, Rabel e Kaelble (OW). Este modelo assume a aditividade das contribuições polares (interacções de Keesom e Debye) e das contribuições apolares (interacções de London). A energia de superfície é determinada com base na equação 5.1^{67,75,76,78-81}:

$$\gamma_{LV}(1 + \cos \theta) = 2\left(\sqrt{\gamma_{LV}^d \cdot \gamma_{SV}^d}\right) + 2\left(\sqrt{\gamma_{LV}^p \cdot \gamma_{SV}^p}\right) \quad (5.1)$$

Onde, γ é a tensão superficial; os índices superiores p e d correspondem respectivamente à componente polar e dispersiva; os índices inferiores S , L e V representam respectivamente a fase sólida, líquida e vapor; θ é o ângulo de contacto formado entre o sólido e os líquidos cuja tensão superficial e respectivas componentes polar e dispersiva são conhecidas. Devem ser utilizados pelo menos dois líquidos, com diferentes graus de polaridade.

5.2. Qualidade de impressão

A avaliação da qualidade de impressão engloba a medição de vários parâmetros de uma imagem impressa utilizando a técnica de análise de imagem⁸²⁻⁸⁴. Para realizar os ensaios relativos a esta avaliação, é impresso um padrão combinando elementos que permitem avaliar a reprodução de cor e a qualidade de linhas e pontos (Figura 5.3).

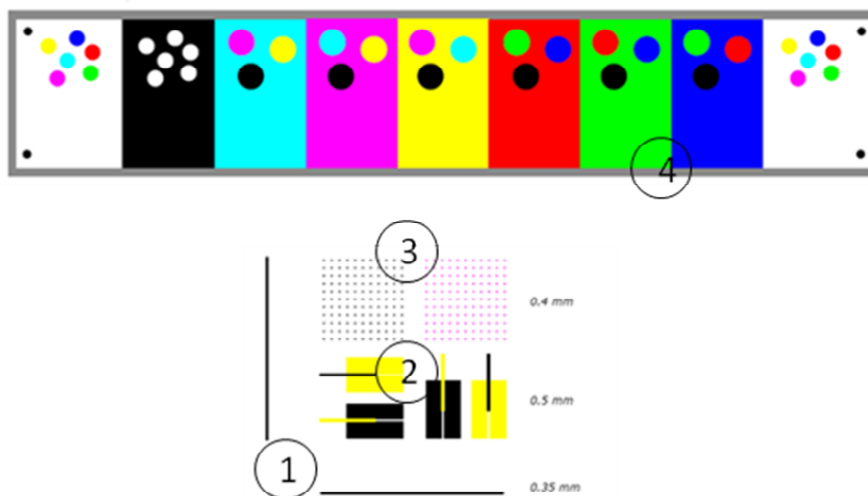


Figura 5.3 - Padrão utilizado para avaliação da qualidade de impressão *inkjet*⁸⁴.

Entre os principais parâmetros medidos encontram-se os seguintes^{3,82-85}:

- *sharpness* ou *blur*: consiste na definição ou contraste de uma linha preta em fundo branco (quantificado na área 1 da Figura 5.3); valores superiores indicam baixa qualidade de impressão;

- *raggedness*: corresponde à medição da irregularidade do contorno de uma linha preta em fundo branco (quantificado na área 1 da Figura 5.3); valores mais elevados qualificam a qualidade de impressão como sendo baixa;

- largura das linhas impressas na vertical e horizontal: as linhas são impressas com um valor de largura nominal indicado (quantificado na área 1 da Figura 5.3). Quanto mais a largura medida da linha se afastar do valor indicado, pior será a impressão;

- *inter color bleed*: envolve a combinação entre uma linha e o fundo colorido, medindo-se a mistura entre a cor da linha e a cor do fundo (quantificado na área 2 da Figura 5.3). Elevado *inter color bleed* origina má qualidade de impressão;

- circularidade dos pontos: a circularidade de um ponto corresponde à medida do afastamento, relativamente a um círculo perfeito (circularidade 1), de pontos impressos a diferentes cores (quantificado na área 3 da Figura 5.3); quanto mais a circularidade se afastar de 1 menor será a qualidade de impressão¹³;

- ganho do ponto (*dot gain*): os pontos de várias cores são impressos com um diâmetro nominal indicado; o ganho do ponto é obtido pela diferença entre o valor indicado e o valor do diâmetro medido (quantificado na área 3 da Figura 5.3). Ganhos de ponto superiores são indicativos de menor qualidade de impressão⁸²;

- densidade de impressão: é obtida pela diferença entre a densidade óptica da área impressa e a densidade óptica do papel (quantificado na área 4 da Figura 5.3)⁸⁵;

- gama de cores reproduzida (*color gamut*): a determinação do *color gamut* é efectuada pela medição das coordenadas L*a*b* das várias áreas sólidas impressas a ciano, magenta, amarelo, vermelho, verde, azul, preto e branco (papel). Os ensaios relativos à cor são realizados na área assinalada com o número 4 na Figura 5.3.

O processo de fixação da tinta envolve a separação do corante ou pigmento e do solvente, sendo o solvente absorvido na estrutura do papel enquanto o corante ou pigmento deve manter-se próximo da superfície. A velocidade de absorção da tinta é determinante para uma separação ideal. Se a absorção é muito rápida, não existe tempo para a separação; se a absorção é muito lenta, a tinta espalhar-se-á na superfície do papel conduzindo ao *blur*, *raggedness* e *inter color bleed*⁶. Estes parâmetros causam diminuição da resolução e conseqüentemente da qualidade de impressão⁶. Através da manipulação da porosidade da superfície e da química de superfície, o tempo de secagem pode ser alterado.

Se a separação da tinta não é completa, o pigmento ou corante penetra na estrutura do papel conjuntamente com o solvente, originando menor densidade de impressão. Uma penetração profunda do pigmento ou do corante permitirá observar a impressão na face inversa da folha⁶.

CAPÍTULO 6

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Este capítulo encontra-se dividido em quatro secções fundamentais. A primeira secção é dedicada à descrição da metodologia utilizada para realizar a colagem superficial dos papéis. Nesta primeira secção faz-se referência aos produtos testados, à metodologia seguida no desenho, selecção e aplicação das formulações. A segunda secção deste capítulo descreve a metodologia utilizada na caracterização dos papéis colados superficialmente ao nível das propriedades estruturais, ópticas e de superfície. Os parâmetros técnicos de qualidade de impressão utilizados para avaliar o desempenho dos papéis produzidos na impressão *inkjet* são descritos na terceira secção deste capítulo. O capítulo termina fazendo referência ao tratamento dos dados obtidos para dois conjuntos de variáveis: as propriedades físicas e físico-químicas e os parâmetros de qualidade de impressão.

6.1. Colagem superficial

6.1.1. Papel base

A colagem superficial foi realizada sobre um papel base com colagem interna, de gramagem média 74,4 g/m².

6.1.2. Produtos químicos usados na preparação das formulações para colagem superficial

As formulações foram preparadas a partir de vários produtos químicos comerciais e não comerciais. Estes produtos podem ser divididos em três categorias: colas ou ligantes, aditivos e pigmentos, os quais são descritos seguidamente.

I - Colas

- Calda de amido (CA), a qual contém essencialmente amido e vários aditivos, entre os quais branqueador óptico;
- Álcool polivinílico (PVA-4/98) com grau de hidrólise de 98 % e viscosidade Brookfield da solução a 4 % de 4,3 cP;
- Álcool polivinílico (PVA-5/99) com grau de hidrólise de 99 % e viscosidade Brookfield da solução a 4 % de 5,6 cP;
- Álcool polivinílico (PVA-8/88) com grau de hidrólise de 88 % e viscosidade Brookfield da solução a 4 % de 8 cP.

II – Aditivos

- Aditivo 1: *2-Propenoic acid, 2-methyl-, 2-(dimethylamino)ethyl ester, polymer with 1-ethenyl-2-pyrrolidinone, compound with diethyl sulfate* ou *Polyquaternarium-11*;
- Aditivo 2: copolímero acrílico;
- Aditivo 3: *poly-DADMAC*;
- Aditivo 4: *2-Pyrrolidinone, 1-ethenyl-, homopolymer* ou *Poly(Vinylpyrrolidone)*;
- Aditivo 5: *2-Propenoic acid, 2-methyl-, 2-hydroxyethyl ester, polymer with N-[3-(dimethylamino)propyl]-2-methyl-2-propenamamide and 1-ethenylhexahydro-2H-azepin-2-one, 2,2'-azobis[2-methylbutanenitrile]-initiated*;
- Aditivo 6: copolímero estireno-acrílico (usado apenas nos ensaios preliminares).

III- Pigmentos

- PCC: Carbonato de cálcio precipitado;
- Sílica 1: Sílica gel sintetizada em laboratório; tamanho médio de partícula 9 μm ; volume de poros de 1,7-1,8 ml/g;
- Sílica 2: Sílica gel amorfa; tamanho médio de partícula 5,5 μm ; volume de poros 1,5 ml/g; área de superfície 260 m^2/g .

6.1.3. Delineamento das formulações e colagem superficial na *size press*

Tendo como objectivo principal estudar o desempenho geral dos produtos químicos seleccionados para este trabalho e ajustar o desenho das formulações, foram realizados ensaios preliminares de colagem superficial utilizando uma *size press* de laboratório. Nesta primeira parte do trabalho, composta por quatro fases, foram preparadas várias séries de formulações com diferentes composições em termos de colas, aditivos e pigmentos. Estudaram-se, para vários teores de sólidos, diferentes tipos e proporções de colas, três pigmentos e vários tipos de aditivos usados em diferentes proporções relativamente ao teor de cola.

Inicialmente, os ensaios preliminares incidiram sobre o estudo do comportamento dos três tipos de álcool polivinílico e também na proporção de cada um deles face à calda de amido. Foram estudadas as seguintes proporções de calda de amido/PVA: 100/0; 80/20; 50/50; 20/80; 0/100.

Esta primeira fase permitiu seleccionar o álcool polivinílico e a proporção deste relativamente à calda de amido que melhores resultados apresentou face ao seu comportamento em máquina, custos e capacidade de reprodução de cor do papel tratado com a respectiva formulação.

Numa segunda fase foram testados os vários aditivos, aplicados com diferentes proporções em relação à cola. A cola consistiu na calda de amido e também numa mistura de calda de amido e PVA-4/98 na proporção 80/20. Para uma primeira triagem dos aditivos, utilizou-se uma proporção de aditivo face à cola de 1 para 6 partes de cola. Após a selecção dos melhores aditivos foram testados teores de 0,5; 2,5 e 4 partes de aditivo para 6 partes de cola. Esta fase do trabalho permitiu seleccionar os

aditivos químicos e as suas proporções relativamente à cola, que melhores resultados originaram em termos de área *gamut* do papel tratado com a respectiva formulação.

Na terceira fase, foram introduzidos os pigmentos nas formulações (sílica 1, sílica 2 e PCC), utilizando como cola a formulação seleccionada na primeira fase que corresponde à mistura de calda de amido/PVA-4/98 de 80/20. Utilizou-se uma proporção de 100 partes de pigmento para 50 partes de cola, sendo que para a sílica foi ainda testada a proporção de 100 partes de sílica para 100 partes de cola.

Finalmente, na quarta fase do trabalho, testaram-se as formulações compostas por cola, pigmento e aditivo. Estas formulações consistiram na mistura de calda de amido/PVA-4/98 nas proporções de 0/100; 80/20; 100/0 conjuntamente com as sílicas, o PCC e também o aditivo 1, seleccionado na segunda fase do trabalho, e usado nas proporções de 1 e 4 partes para 6 partes de cola.

O teor de sólidos das formulações testadas situou-se entre 4 e 13 %, dependendo da gramagem a aplicar e da viscosidade das formulações.

Todas as formulações foram preparadas à temperatura ambiente, com um tempo de agitação de 10 minutos entre a adição de cada produto. No caso das formulações preparadas com pigmentos, estes foram inicialmente dispersos em água e só depois foram adicionadas as colas e os aditivos.

A solução de álcool polivinílico foi preparada a 30 % de sólidos, tendo sido adicionada à água destilada fria a quantidade necessária de PVA em pó. A mistura foi aquecida sob agitação até 85 °C tendo sido mantida esta temperatura durante 40 minutos para completa dissolução do PVA. Posteriormente foram realizadas as diluições correspondentes à obtenção do teor de sólidos pretendido.

As várias formulações preparadas foram aplicadas na *size press* com configuração horizontal dos rolos aplicadores (Mathis Tipo HVF) (Figura 6.1) à temperatura ambiente, sobre o papel base previamente pesado numa balança analítica.



Figura 6.1 - Size Press utilizada nos ensaios preliminares de colagem superficial.

Na *size press*, a folha a tratar é inundada na formulação contida entre dois rolos aplicadores (Figuras 6.1 e 6.2), que se encontram à pressão de 3 a 3,5 bar e uma velocidade de 4 a 5 m/min. Nesta *size press* as folhas são tratadas simultaneamente nas duas faces.

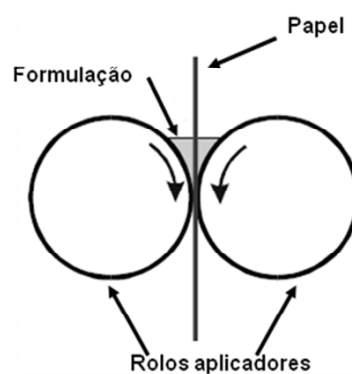


Figura 6.2 - Size Press com configuração horizontal dos rolos aplicadores⁸⁶.

Foi ainda realizado um ensaio designado por branco que consistiu em passar o papel base na *size press*, nas mesmas condições de aplicação das formulações, substituindo estas por água destilada. Este ensaio teve como objectivo conhecer as alterações das propriedades a estudar devido à molhagem do papel.

As folhas tratadas foram secas no secador laboratorial à temperatura de 125 °C durante 5 minutos. Após a secagem, as folhas foram acondicionadas no laboratório à temperatura de 23 ± 1 °C e 50 ± 2 % de humidade relativa, durante 24 horas. Terminado este período procedeu-se à pesagem das folhas para determinação da quantidade de formulação depositada em cada face. A quantidade de produto

depositado é avaliada pela gramagem aplicada, sendo determinada pela diferença de massa das folhas antes e após a operação de colagem superficial, dividida pela área da folha. Procedeu-se posteriormente à impressão das folhas com o padrão apresentado na Figura 5.3, utilizando a impressora HP Deskjet 6222.

Após a secagem da impressão (no mínimo 6 horas), foram realizados os ensaios de medição de cor no espectrómetro de reflexão AvaMouse, utilizando o sistema de coordenadas CIE L*a*b*. Calculou-se a área *gamut* a partir dos valores de a*b* medidos para as cores ciano, magenta, amarelo, vermelho, verde e azul.

Estes primeiros ensaios de colagem superficial foram realizados na *size press*, contudo, esta técnica de colagem superficial apresenta algumas limitações. Entre elas encontra-se a possibilidade da formulação penetrar na estrutura da folha^{40,86}. Além disso, no decorrer dos ensaios, verificou-se a absorção de água da formulação pela folha a tratar, com conseqüente alteração do teor de sólidos. Apesar das limitações, a operação de colagem superficial na *size press* satisfaz os objectivos inicialmente propostos, os quais consistiam em fazer a triagem dos produtos seleccionados e delinear a composição das formulações.

No final desta primeira parte do trabalho, foram seleccionadas as formulações que, aplicadas sobre o papel base evidenciaram melhor capacidade de reprodução de cor, avaliada a partir dos valores obtidos de área *gamut*.

6.1.4. Colagem superficial na revestidora piloto

A composição das formulações aplicadas na revestidora piloto, seleccionadas com base nos resultados de área *gamut* obtidos na primeira parte do trabalho, encontram-se na Tabela 6.1.

Tabela 6.1 - Composição das formulações aplicadas na revestidora piloto.

Formulação	Composição
CA	Calda de amido; Teor de sólidos = 11,8 %
CA/PVA:80/20	80 % de calda de amido e 20 % de PVA 4/98; Teor de sólidos = 11,8 %
CA/PVA:50/50	50 % de calda de amido e 50 % de PVA 4/98; Teor de sólidos = 11,8 %
PVA	PVA 4/98; Teor de sólidos = 6 - 11,8 %
Ad1/CA:0,5/6	0,5 partes de Aditivo 1 e 6 partes de calda de amido; Teor de sólidos = 4 %
Ad1/CA:1/6	1 parte de Aditivo 1 e 6 partes de calda de amido; Teor de sólidos = 4 %
Ad1/(CA/PVA:80/20):1/6	1 parte de Aditivo 1 e 6 partes de 80 % calda de amido e 20 % de PVA 4/98; Teor de sólidos = 4 %
Ad1/(CA/PVA:50/50):1/6	1 parte de Aditivo 1 e 6 partes de 50 % calda de amido e 50 % de PVA 4/98; Teor de sólidos = 4 %
Ad1/CA:2,5/6	2,5 partes de Aditivo 1 e 6 partes de calda de amido; Teor de sólidos = 4 %
Ad1/CA:4/6	4 partes de Aditivo 1 e 6 partes de calda de amido; Teor de sólidos = 4 %
Ad2/(CA/PVA:80/20):1/6	1 parte de Aditivo 2 e 6 partes de 80 % calda de amido e 20 % de PVA 4/98; Teor de sólidos = 11,8 %
Ad3/(CA/PVA:80/20):1/6	1 parte de Aditivo 3 e 6 partes de 80 % calda de amido e 20 % de PVA 4/98; Teor de sólidos = 11,8 %
Ad4/CA:1/6	1 parte de Aditivo 4 e 6 partes de calda de amido; Teor de sólidos = 4 %
Ad5/CA:1/6	1 partes de Aditivo 5 e 6 partes de calda de amido; Teor de sólidos = 4 %
PCC/(CA/PVA:80/20)	100 partes de PCC e 50 partes de 80 % calda de amido e 20 % de PVA 4/98; Teor de sólidos = 8 %
Si1/(CA/PVA:80/20)	100 partes de Sílica 1 e 50 partes de 80 % calda de amido e 20 % de PVA 4/98; Teor de sólidos = 8 %
Si2/(CA/PVA:80/20)	100 partes de Sílica 2 e 50 partes de 80 % calda de amido e 20 % de PVA 4/98; Teor de sólidos = 8 %

Foi realizado um estudo do efeito da gramagem de PVA aplicada sobre as propriedades da qualidade de impressão. O controlo da gramagem depositada fez-se através da alteração do teor de sólidos das formulações de PVA (teor de sólidos 6; 8 e 11,8 %), respectivamente para aplicação da gramagem de 0,6; 1,7 e 3,6 g/m².

À semelhança do que sucedeu nos ensaios realizados na *size press*, também na revestidora piloto foi efectuado um ensaio designado por branco que consistiu em

tratar o papel base segundo as mesmas condições de aplicação das formulações, substituindo estas por água destilada.

Esta fase do trabalho decorreu no Raiz – Instituto de Investigação da Floresta e Papel, e consistiu na aplicação das formulações seleccionadas sobre o papel base, utilizando uma revestidora piloto de rolo invertido tipo RRC-BW (Figura 6.3).



Figura 6.3 - Revestidora piloto com secagem por infravermelho⁸⁷.

Na revestidora piloto a operação de colagem superficial é realizada apenas na face que fica em contacto com o rolo aplicador. A Figura 6.4 mostra em pormenor o sistema de rolos: de imersão, aplicador e de transporte.



Figura 6.4 - Sistema de rolos da revestidora piloto⁸⁷.

O rolo de imersão transfere a formulação para o rolo aplicador, sendo a quantidade de produto regulada pela distância entre os dois rolos. A distância zero corresponde ao contacto entre estes dois rolos, registando-se uma distância negativa para o aperto entre os dois rolos. O rolo aplicador transfere uma determinada quantidade de formulação (filme) para o papel a tratar. O papel base está colocado sobre uma placa de alumínio, a qual é conduzida pelo rolo de transporte, controlando-se a pressão de aperto entre o rolo aplicador e o rolo de transporte.

Ao contrário do que acontece na *size press*, o papel base não é inundado com a formulação. Deste modo, ocorrem menos alterações ao nível da estrutura da folha e o teor de sólidos mantém-se constante à medida que prosseguem os ensaios de colagem superficial. Nos ensaios realizados, o aperto entre o rolo de imersão e o rolo aplicador foi de $-125\ \mu\text{m}$ para todas as formulações aplicadas, excepto para as formulações Ad1/CA:4/6 e PCC/(CA/PVA:80/20) em que se usou respectivamente o aperto de -350 e $-100\ \mu\text{m}$. A pressão de aperto entre o rolo aplicador e o rolo de transporte do papel foi de 3,5 bar. A velocidade dos rolos de imersão, aplicador e de transporte, utilizada em todos os ensaios foi de 20 m/min.

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 $100\ ^\circ\text{C}$. Posteriormente as folhas foram acondicionadas no laboratório à temperatura de $23 \pm 1\ ^\circ\text{C}$ e $50 \pm 2\ \%$ de humidade relativa durante 24 horas, tendo sido pesadas para determinar a gramagem de formulação aplicada.

A face tratada de cada uma das folhas produzidas foi caracterizada em termos das suas propriedades estruturais, ópticas e de superfície: permeabilidade ao ar, lisura Bekk, topografia de superfície, brancura e opacidade. Determinou-se também a energia de superfície dos diferentes papéis tratados a partir da medição dos ângulos de contacto com água destilada, diiodometano e etilenoglicol.

Procedeu-se posteriormente à impressão das folhas com o padrão apresentado na Figura 5.3 utilizando a impressora HP Deskjet F370. A qualidade de impressão das amostras foi avaliada ao nível da cor (área *gamut* e densidades ópticas de impressão), ao nível da qualidade das linhas (largura, *blur*, *raggedness* e *inter color bleed*) e por último ao nível da qualidade dos pontos (circularidade e ganho).

6.2. Propriedades estruturais, ópticas e de superfície

6.2.1. Permeabilidade ao ar

A permeabilidade ao ar foi medida pelo método Bendtsen segundo a norma ISO 5636-3:1992, em que a área de medida é de 10 cm² e a diferença de pressão de 1,47 kPa. O caudal de ar medido foi convertido na permeabilidade ao ar usando a seguinte expressão:

$$P = 0,0113 \times q \quad (6.1)$$

Onde P é a permeabilidade ao ar ($\mu\text{m}/\text{Pa}\cdot\text{s}$) e q é o caudal de ar medido, em ml/min.

6.2.2 Lisura Bekk

As medições realizadas nos papéis produzidos decorreram sob as seguintes condições: gama de pressão 50,66 - 48,00 kPa e volume 1/10. Este ensaio foi realizado de acordo com a norma T479 om-91 utilizando o equipamento de medição de lisura Bekk, Messmer Büchel, modelo K533.

6.2.3 Topografia de superfície

A topografia é o principal método de quantificação em três dimensões de uma superfície. No Anexo I encontra-se alguma informação sobre o princípio de funcionamento do perfilómetro óptico, definições dos critérios utilizados na realização das medições e as definições dos parâmetros medidos.

As medições topográficas foram realizadas utilizando o perfilómetro óptico AltiSurf[®] 500. Para cada uma das amostras seleccionadas, foram analisadas 6

porções com uma área de 4,8 x 4,8 mm, adoptando um valor de *cutt-off* de 0,8 mm, uma resolução no plano (X,Y) de 2 µm e um *thresholding* de 0,5 - 99,5 %.

Os dados adquiridos foram tratados no *software* PaperMap 4.0, tendo sido seleccionados para caracterizar os papéis produzidos os seguintes parâmetros:

Sa – média aritmética da rugosidade;

Sp – altura máxima do pico;

Sv – profundidade máxima do vale

Ssk - *Skewness*

Sku - *Kurtosis*

Sdr - *Developed Interfacial Area Ratio*

6.2.4. Propriedades ópticas – brancura e opacidade

Os ensaios relativos ao estudo das propriedades ópticas foram realizados no espectrofotómetro L&W Elrepho SE 070-1. Os critérios de leitura seleccionados foram C/2°, isto é, iluminante C (composição espectral da luz do dia, sem componente UV) e observador 2°.

A brancura do papel, também designada por factor de reflectância intrínseco R_{∞} , é medida numa pilha de folhas similares até não haver variação na intensidade da luz reflectida a um comprimento de onda de 457 nm^{36,73,74}.

A medida da quantidade de luz reflectida de uma simples folha sobre um suporte preto que absorve toda a luz transmitida através da folha é o factor de reflectância R_0 . A opacidade é então dada pela razão R_0/R_{∞} ^{73,74}.

As medições de opacidade e brancura seguiram as normas ISO 2469:2007, ISO 2470:1999 e ISO 2471:1998.

6.2.5. Energia de superfície

A energia de superfície e as respectivas componentes polar e dispersiva dos vários papéis produzidos foi determinada usando o equipamento OCAH 200 da DataPhysics Instruments, aplicando o método da gota *sessile*. Gotas de tamanho

uniforme (2 - 5 μ l) dos líquidos teste, água destilada, diiodometano e etilenoglicol, foram depositadas na superfície do papel, tendo-se medido o ângulo de contacto formado entre o líquido e a superfície dos diferentes papéis. O ângulo de contacto usado nestas determinações resultou da média de seis gotas.

A energia de superfície e respectivas componentes polar e dispersiva foram determinadas usando o método da média geométrica de acordo com a aproximação Owens, Wendt, Rabel e Kaelbe (OW) (equação 5.1). Esta equação baseia-se no valor dos ângulos de contacto medidos com os três líquidos e nas tensões superficiais, componente polar e componente dispersiva dos mesmos líquidos (Tabela 6.2). Segundo o método OW, a energia de superfície resulta da soma da componente polar e da componente dispersiva.

Tabela 6.2 - Parâmetros da tensão superficial dos líquidos teste utilizados nas medições de ângulo de contacto⁸⁰.

Líquido	γ^{total}	γ^d	γ^p
Água destilada (W)	72.80	21.80	51.00
Diiodometano (DIM)	50.80	50.80	0
Etilenoglicol (EG)	48.00	29.00	19.00

Com o objectivo de encontrar informação auxiliar para a interpretação dos resultados obtidos na lisura, topografia de superfície e energia de superfície, foram analisados os papéis base, CA, PVA 3,6, Si1/(CA/PVA:80/20) e Si2/(CA/PVA:80/20) usando a microscopia electrónica de varrimento (SEM).

6.3. Parâmetros técnicos de qualidade de impressão

Para avaliar a qualidade de impressão dos papéis produzidos, foi impresso o padrão representado na Figura 5.3, numa impressora HP Deskjet F370. Todos os papéis foram impressos utilizando as mesmas condições de impressão, isto é, o tipo de papel foi definido como “papel comum” e a qualidade de impressão “normal”. Esta impressora utiliza a tecnologia *inkjet* DOD térmica, sendo o volume da gota de tinta

preta de 17 pl e das tintas de cor 5 pl. As tintas têm também base diferente; a tinta preta é pigmentada enquanto as tintas de cor são base corante.

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

6.3.1. Área *gamut* e densidades de impressão

Os ensaios de medição de cor ($L^*a^*b^*$ e densidade óptica) foram realizados no espectrómetro de reflexão AvaMouse. As medições foram realizadas nas seguintes condições: Iluminante D65 (luz do dia com componente UV), observador 2°, geometria de medição 45°/0° e resposta espectral *Status I*.

A geometria de medição utilizada 45°/0°, indica que a fonte de luz ilumina a área de medida da amostra sob um ângulo de 45° e a detecção da luz reflectida é feita a 0° (ângulos medidos relativamente ao plano perpendicular à superfície do papel).

As amostras impressas a cores apresentam diferentes reflectâncias, dependendo do comprimento de onda da luz incidente. Para aumentar a sensibilidade da medição para uma determinada cor, deve ser usado um filtro da respectiva cor complementar. Desta forma, as cores ciano, magenta e amarelo são medidas respectivamente com os filtros azul, verde e vermelho. Para além do comprimento de onda, os valores de densidade óptica obtidos dependem da resposta espectral seleccionada. Esta resposta espectral é identificada por *Status* e define o comprimento de onda do pico, o intervalo de comprimento de onda sobre o qual o filtro transmite luz e o “peso” aplicado aos diferentes comprimentos de luz. O conjunto de filtros utilizado nas medições da densidade óptica (*Status I*) está representado na Figura 6.5. Relativamente ao preto, este não é espectralmente selectivo podendo ser usada uma resposta visual de banda larga.

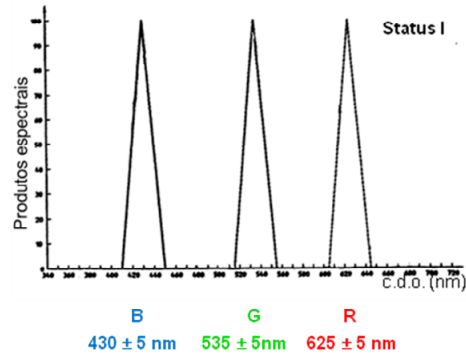


Figura 6.5 - Conjunto de filtros que compõem a resposta espectral *Status I*⁸⁸.

Utilizando o sistema de coordenadas CIE $L^*a^*b^*$, a área *gamut* foi calculada a partir dos valores das coordenadas a^*b^* medidas para as cores ciano, magenta, amarelo, vermelho, verde e azul. A representação geométrica destas coordenadas para as 6 cores resulta num hexágono irregular, cuja área corresponde ao valor da área *gamut* (Figura 6.6).

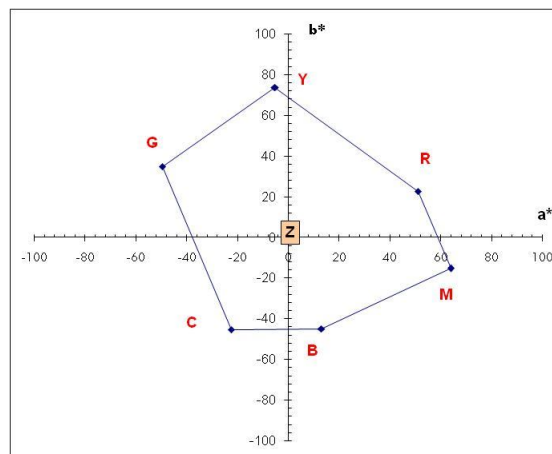


Figura 6.6 - Representação geométrica dos valores das coordenadas a^*b^* medidas para as cores amarelo (Y), vermelho (R), magenta (M), azul (B), ciano (C) e verde (G).

Foi medida a densidade óptica absoluta do papel assim como a densidade óptica das áreas impressas a preto, ciano, magenta e amarelo.

A densidade óptica é definida pela seguinte expressão⁸⁵:

$$D.O. = \log \frac{1}{R} \quad (6.2)$$

Onde R é a reflectância.

A densidade óptica de impressão é dada pela expressão⁸⁵:

$$D. I. = D. O_{\text{impressa}} - D. O_{\text{papel}} \quad (6.3)$$

Em que D. I. é a densidade óptica de impressão, D. O_{impressa} e D. O_{papel} correspondem à densidade óptica da área impressa e do papel, respectivamente.

6.3.2. Qualidade de impressão das linhas e dos pontos

As linhas e os pontos que constituem parte do padrão utilizado na avaliação da qualidade de impressão foram analisados no sistema de análise de imagem QEA PIAS-II. Neste padrão, a linha preta em fundo branco é impressa com uma largura de 350 µm enquanto as linhas impressas sobre fundo com cor têm um valor de largura teórico de 500 µm. Relativamente aos pontos, estes são impressos com um diâmetro de exactamente 400 µm.

No que concerne à análise da qualidade das linhas, foi analisada a linha preta horizontal em fundo branco, a linha preta horizontal em fundo amarelo e a linha amarela horizontal em fundo preto.

Destas análises, resulta para a linha preta em fundo branco a medição da largura, do *blur* e do *raggedness*, enquanto a partir das linhas impressas sobre um campo de cor se obtém o *inter color bleed* (ICB). Estas medições baseiam-se na norma ISO 13660, cujas definições principais estão descritas no Anexo II, para uma melhor compreensão dos parâmetros que caracterizam a qualidade de impressão.

Normalmente a linha preta espalha-se no fundo amarelo, originando deste modo uma largura maior da linha. Pelo mesmo mecanismo, o fundo preto espalha-se para a linha amarela. O *inter color bleed* entre as interfaces amarelo e preto é quantificado pela diferença de largura das duas linhas dividida pelo número de bordos onde o espalhamento ocorre, ou seja, quatro.

Relativamente à análise dos pontos, foi calculada a circularidade e o ganho dos pontos impressos a preto e magenta.

A circularidade é determinada pela seguinte equação^{3,89}:

$$C = \frac{P^2}{4\pi A} \quad (6.4)$$

Onde C é a circularidade, P é o perímetro e A é a área do ponto impresso. Para um ponto perfeitamente circular, a circularidade toma o valor igual a um.

Ao imprimir os pontos, o computador envia um comando à impressora para que todos os pontos impressos tenham um diâmetro de exactamente 400 µm. O ganho do ponto é calculado pela equação³:

$$\text{Ganho (\%)} = \frac{D_{\text{impresso}} - 400}{400} * 100 \quad (6.5)$$

Em que D_{impresso} é o diâmetro do ponto efectivamente medido.

A Figura 6.7 exemplifica as imagens adquiridas e utilizadas na medição da qualidade de impressão das linhas e dos pontos, no que respeita aos seguintes parâmetros: (a) largura, *blur* e *raggedness* da linha preta horizontal em fundo branco;

(b) *inter color bleed* da linha amarela horizontal em fundo preto; (c) circularidade e ganho dos pontos.

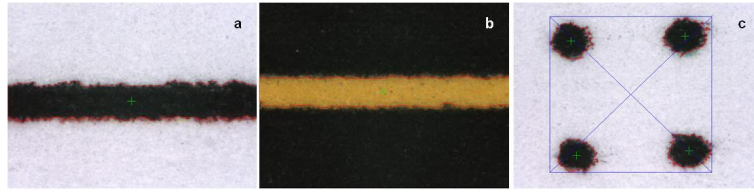


Figura 6.7 - Imagens utilizadas na medição dos parâmetros de qualidade de impressão das linhas e dos pontos utilizando o equipamento QEA PIAS II.

6.4. Análise multivariável

Com o objectivo de melhor visualizar as diferenças entre amostras e relacionar os parâmetros técnicos de qualidade de impressão com os parâmetros físicos e físico-químicos, recorreu-se à análise de componentes principais e à regressão multivariável. A análise estatística multivariável foi realizada utilizando o *software* The Unscrambler ® 9.0. Os princípios fundamentais da análise de componentes principais e da regressão multivariável PLS encontram-se descritos no Anexo III.

CAPÍTULO 7

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O capítulo referente à apresentação e discussão dos resultados está dividido em 3 secções. Na primeira secção apresentam-se os resultados respeitantes às propriedades estruturais, ópticas e de superfície dos papéis com diferentes colagens superficiais. A segunda secção é dedicada aos resultados obtidos relativamente aos parâmetros de qualidade de impressão. Por último, na terceira secção é feita a análise de componentes principais e a análise estatística multivariável entre as propriedades físicas e físico-químicas dos papéis e os parâmetros medidos de qualidade de impressão.

Como foi referido anteriormente, a operação de colagem superficial realizada na *size press*, serviu apenas para trabalhar as formulações e efectuar uma primeira triagem dos produtos químicos seleccionados. Esta parte do trabalho, embora tenha sido a mais morosa, serviu apenas de suporte à realização da operação de colagem superficial na revestidora piloto. Por este motivo, os resultados obtidos para os papéis colados na *size press*, tanto para a gramagem de formulação aplicada como para a área *gamut*, não são apresentados nem discutidos. Todo este capítulo de resultados e discussão incide sobre a análise dos dados referentes aos papéis tratados na revestidora piloto.

7.1. Propriedades estruturais, ópticas e de superfície

7.1.1. Propriedades estruturais e de superfície

Os resultados da gramagem aplicada, permeabilidade ao ar e lisura Bekk dos vários papéis produzidos com as diferentes formulações de colagem superficial encontram-se na tabela 7.1. Para facilitar a análise dos resultados, a tabela está dividida em grupos, correspondentes a cinco conjuntos de papéis colados superficialmente. O primeiro grupo é constituído pelos papéis tratados apenas com as colas. O segundo grupo diz respeito aos ensaios realizados com aplicação de diferentes gramagens de PVA. Os vários aditivos testados formam o terceiro grupo. O aditivo 1 foi aplicado em vários teores face à calda de amido, constituindo um quarto grupo. A tabela finaliza com os resultados relativos aos papéis tratados com pigmentos (quinto grupo).

Observando a Tabela 7.1 verifica-se que a maior parte das gramagens aplicadas são próximas de $1,5 \text{ g/m}^2$. Contudo, a quantidade de produto depositada varia numa gama entre 0,6 e $3,6 \text{ g/m}^2$, sendo função principalmente do teor de sólidos e da viscosidade. No caso do PVA variou-se propositadamente a gramagem aplicada entre 0,6 e 3,6 com o objecto de avaliar o efeito desta propriedade sobre os diferentes parâmetros de qualidade de impressão.

A Tabela 7.1 mostra que os papéis colados superficialmente com as diferentes formulações apresentam valores de permeabilidade ao ar muito semelhantes entre si. Estes valores são bastante baixos indicando que os papéis produzidos possuem uma estrutura muito fechada. Deve salientar-se o facto de o papel base apresentar um valor de permeabilidade ao ar bastante baixo, pois além de ser refinado também é colado internamente. Esta característica estrutural do papel base reflecte-se nos papéis colados superficialmente.

Tabela 7.1 - Valores de gramagem de produto aplicada, permeabilidade ao ar e lisura Bekk para os vários papéis produzidos.

	Papel	G _{aplic.} (g/m ²)	Permeabilidade ao ar (μm/Pa.s)	Lisura Bekk (s)
	Base	—	7,6	23,8
	Branco	—	7,9	21,8
Colas	CA	3,5	5,6	5,8
	CA/PVA:80/20	1,8	6,6	16,2
	CA/PVA:50/50	1,8	6,6	16,0
	PVA	1,7	6,5	20,3
Gramagem PVA	PVA 0,6	0,6	7,1	22,3
	PVA 1,7	1,7	6,5	20,3
	PVA 3,6	3,6	2,8	19,7
Aditivos	Ad1/CA:1/6	1,5	4,1	21,0
	Ad1/(CA/PVA:80/20):1/6	1,4	7,3	22,3
	Ad1/(CA/PVA:50/50):1/6	1,5	7,5	21,5
	Ad2/(CA/PVA:80/20):1/6	3,6	5,7	13,3
	Ad3/(CA/PVA:80/20):1/6	3,5	6,3	16,0
	Ad4/CA:1/6	1,4	7,5	21,3
	Ad5/CA:1/6	0,9	7,4	21,2
Teor Aditivo 1	Ad1/CA:0,5/6	0,7	7,4	21,2
	Ad1/CA:1/6	1,5	4,1	21,0
	Ad1/CA:2,5/6	1,2	7,4	18,0
	Ad1/CA:4/6	1,8	6,6	15,8
Pigmentos	PCC/(CA/PVA:80/20)	1,4	6,8	23,8
	Si1/(CA/PVA:80/20)	1,6	6,8	24,3
	Si2/(CA/PVA:80/20)	1,7	6,3	25,3

Analisando ainda a Tabela 7.1, é possível verificar que todos os tratamentos de superfície, excepto os realizados com as formulações constituídas por pigmentos, diminuem a lisura. Esta alteração pode explicar-se pela re-humidificação do papel base, e posterior secagem com baixa tensão, resultando numa maior liberdade de reorganização das fibras.

O papel colado superficialmente com a calda de amido é de todos o que apresenta menor lisura. Segundo Maurer e Keraney, as condições de secagem do papel revestido com amido devem ser cuidadosamente controladas para evitar porosidade não uniforme³¹. Por outro lado, o amido possui menor aptidão à formação

de filme comparativamente ao PVA. O amido é formado essencialmente por amilopectina (fracção ramificada) e em menor quantidade por amilose (polímero de cadeia linear)³⁰. A fracção linear do polímero é a que mais contribui para a formação do filme na superfície do papel⁴⁰. Desta forma, o amido é pouco efectivo em termos de formação de filme, o que poderá explicar a menor lisura do papel tratado com CA comparativamente ao PVA.

No caso do PVA, em que se variou o teor de sólidos da formulação para aplicação de diferentes gramagens, a lisura Bekk diminui com o aumento da gramagem aplicada possivelmente devido ao aumento da viscosidade das formulações. Teores de sólidos mais elevados originam maiores viscosidades.

No estudo com os diferentes aditivos, destacam-se os aditivos 2 e 3 que originam papéis com menor lisura. Como pode ser observado nesta mesma tabela, os aditivos 2 e 3 são aplicados com maior gramagem, devido à menor viscosidade das formulações preparadas com estes dois aditivos. A maior fluidez resulta numa maior quantidade de filme transferido do rolo aplicador para o papel base. Por outro lado, existe uma maior transferência de água para o papel tratado, resultando numa maior re-humidificação das fibras com consequente diminuição da lisura.

Como se pode observar pela análise da Tabela 7.1, o aumento da proporção do aditivo 1 relativamente à calda de amido origina papéis menos lisos. Mais uma vez, a explicação para esta tendência reside no aumento da viscosidade das formulações; à medida que se aumenta o teor de aditivo 1 na formulação constata-se um aumento da viscosidade da mesma. Aquando da transferência da formulação do rolo aplicador para o papel base, o filme é separado em duas camadas; uma camada é transferida para o papel e a outra permanece na superfície do rolo. Assim, o filme transferido para o papel pode ficar com uma certa rugosidade devido ao seu rompimento. Este efeito depende da reologia da formulação, além de outras variáveis, sendo mais acentuado quando a viscosidade é mais elevada.

A aplicação das formulações com pigmentos permite obter papéis mais lisos, tal como era esperado, uma vez que as micropartículas preenchem algumas das irregularidades da superfície do papel.

A lisura Bekk é um método de obtenção da lisura baseado na resistência à passagem do ar. Uma outra técnica utilizada para a determinação da rugosidade e ondulação da superfície é a perfilometria óptica. Esta técnica possibilita a aquisição de uma imagem tridimensional da superfície do papel, a qual permite obter um vasto conjunto de parâmetros que descrevem a topografia da superfície do papel.

Da análise da topografia de superfície das amostras foram seleccionados alguns parâmetros cujos resultados se encontram na Tabela 7.2.

Tabela 7.2 - Valores dos parâmetros de amplitude (S_a , S_p e S_v , S_{sk} e S_{ku}) e parâmetros híbridos (S_{dr}) obtidos para os vários papéis produzidos.

	Papel	S_a (μm)	S_p (μm)	S_v (μm)	S_{sk}	S_{ku}	S_{dr} (%)
	Base	3,03	9,65	11,18	-0,26	3,04	12,0
	Branco	2,91	9,20	10,93	-0,28	3,10	11,6
Colas	CA	3,21	11,15	11,45	-0,09	3,09	*
	CA/PVA:80/20	3,09	9,69	11,32	-0,22	3,00	13,8
	CA/PVA:50/50	3,17	9,98	11,52	-0,20	2,99	*
	PVA	3,12	10,01	11,23	-0,20	2,99	12,8
Gramagem PVA	PVA 0,6	3,05	9,53	11,63	-0,26	3,10	*
	PVA 1,7	3,12	10,01	11,23	-0,20	2,99	12,8
	PVA 3,6	3,03	9,50	11,12	-0,24	3,01	12,3
Aditivos	Ad1/CA:1/6	2,98	9,52	11,03	-0,22	3,05	12,1
	Ad1/(CA/PVA:80/20):1/6	2,95	9,46	10,93	-0,24	3,06	11,7
	Ad1/(CA/PVA:50/50):1/6	3,03	9,42	11,60	-0,30	3,10	14,1
	Ad2/(CA/PVA:80/20):1/6	3,10	9,88	11,20	-0,20	2,99	13,3
	Ad3/(CA/PVA:80/20):1/6	3,12	10,04	11,58	-0,23	3,08	12,9
	Ad4/CA:1/6	2,97	9,41	11,22	-0,27	3,10	*
	Ad5/CA:1/6	3,05	9,56	11,40	-0,26	3,07	*
Teor aditivo 1	Ad1/CA:0,5/6	2,89	8,92	10,85	-0,29	3,05	11,6
	Ad1/CA:1/6	2,98	9,52	11,03	-0,22	3,05	12,1
	Ad1/CA:2,5/6	3,02	9,73	11,30	-0,24	3,10	13,1
	Ad1/CA:4/6	3,05	9,90	11,13	-0,19	3,04	13,2
Pigmentos	PCC/(CA/PVA:80/20)	2,89	9,03	10,75	-0,26	3,02	10,7
	Si1/(CA/PVA:80/20)	2,93	9,54	10,75	-0,23	3,05	10,8
	Si2/(CA/PVA:80/20)	2,85	9,58	9,94	-0,09	3,00	9,1

*Este parâmetro não foi medido pelo equipamento

Observando esta tabela, verifica-se que apesar da superfície dos vários papéis produzidos ser muito semelhante entre si, existem alguns papéis que se diferenciam ligeiramente. Em termos gerais, pode dizer-se que o papel com sílica 2 possui uma superfície menos rugosa que os restantes, pois apresenta o menor valor de rugosidade média aritmética, o vale menos profundo e o valor inferior de Sdr. O parâmetro híbrido Sdr é tanto menor quanto mais plana for a superfície. Com comportamento oposto, isto é, o papel que apresenta maior rugosidade corresponde ao tratado com a calda de amido. Este papel tem o valor de rugosidade média aritmética maior, o pico mais elevado e apresenta um dos valores mais altos para a distância do vale ao plano médio.

Ainda na Tabela 7.2, observa-se que todos os valores de *Skewness* não variam muito, situando-se próximo de zero, o que mostra que o perfil da rugosidade é simétrico relativamente ao plano médio, isto é, segue uma Normal. Apesar disso, a tendência negativa indica que a superfície dos papéis é, ainda assim, dominada por vales.

Relativamente aos valores de *Kurtosis* são próximos de 3,00 para todas as amostras indicando que a superfície está normalmente distribuída.

7.1.2. Propriedades ópticas

Relativamente aos resultados obtidos para as propriedades ópticas (opacidade e brancura), os papéis tratados com as diferentes formulações não apresentam grandes diferenças entre si, como pode ser observado na Tabela 7.3. As propriedades ópticas são essencialmente determinadas pelo papel base, pois a quantidade de formulação aplicada é relativamente baixa, não causando um efeito significativo ao nível destas propriedades.

Tabela 7.3 - Valores de opacidade e brancura dos diferentes papéis produzidos.

	Papel	Opacidade (%)	Brancura (%)
	Base	92,5	92,8
	Branco	92,6	91,9
Colas	CA	91,9	92,9
	CA/PVA:80/20	91,9	93,4
	CA/PVA:50/50	91,9	93,4
	PVA	91,9	92,4
Gramagem PVA	PVA 0,6	92,2	92,5
	PVA 1,7	91,9	92,4
	PVA 3,6	91,6	91,9
Aditivos	Ad1/CA:1/6	92,4	92,7
	Ad1/(CA/PVA:80/20):1/6	92,5	92,4
	Ad1/(CA/PVA:50/50):1/6	92,4	92,5
	Ad2/(CA/PVA:80/20):1/6	92,1	91,7
	Ad3/(CA/PVA:80/20):1/6	91,8	92,9
	Ad4/CA:1/6	92,1	92,9
	Ad5/CA:1/6	92,2	92,6
Teor Aditivo 1	Ad1/CA:0,5/6	92,3	92,8
	Ad1/CA:1/6	92,4	92,7
	Ad1/CA:2,5/6	92,0	93,0
	Ad1/CA:4/6	92,2	93,5
Pigmentos	PCC/(CA/PVA:80/20)	92,7	92,3
	Si1/(CA/PVA:80/20)	92,5	92,3
	Si2/(CA/PVA:80/20)	92,7	91,6

Da análise da Tabela 7.3, verifica-se que os valores obtidos para a opacidade variam entre 91,6 e 92,7 %, enquanto os valores de brancura se situam na gama entre 91,6 e 93,5 %.

Tendo em conta que a norma ISO 2471:1998 referente à medição da opacidade especifica um coeficiente de variação para os resultados obtidos de 0,5 %, pode concluir-se que os valores de opacidade obtidos para os vários papéis tratados não apresentam diferenças significativas.

Relativamente à brancura, a norma ISO 2470:1999 determina um coeficiente de variação para os resultados de 0,3 %. Deste modo, pode dizer-se que existem

ligeiras diferenças de brancura entre os papéis colados superficialmente com os diferentes produtos.

As propriedades ópticas estudadas são determinadas pelas quantidades de luz difundida e absorvida. Relativamente à opacidade, um aumento quer da quantidade de luz difundida como da quantidade de luz absorvida, originam um aumento da opacidade. Quanto à brancura, a interacção entre a quantidade de luz difundida e de luz absorvida funciona de forma oposta, isto é, a brancura é tanto maior quanto mais luz for difundida e menos luz for absorvida. Tendo em conta os resultados obtidos para a opacidade e brancura, pode afirmar-se que a quantidade de luz absorvida é determinante na diferenciação, apesar de ligeira, da brancura dos vários papéis produzidos.

Observando os valores de brancura obtidos (Tabela 7.3) verificam-se algumas tendências interessantes. Relativamente ao PVA, um aumento de gramagem aplicada causa um impacto negativo na brancura. Esta formulação apresenta um tom amarelado, repercutindo-se este efeito no papel colado superficialmente, sendo mais significativo à medida que aumenta a espessura do filme aplicado. O PVA apresenta um excelente desempenho quando usado como transportador para os branqueadores ópticos, aumentando a sua eficiência⁵⁴. Neste trabalho não foi adicionado branqueador óptico às formulações preparadas com PVA.

A formulação composta pelo aditivo 2 apresenta um tom mais escuro que as restantes, o que se reflecte também na menor brancura do papel tratado com esta formulação.

Pelo contrário, a formulação preparada com o aditivo 1 apresenta cor branca, originando papéis com elevada brancura.

Relativamente aos papéis tratados com pigmentos verifica-se que possuem brancuras ligeiramente inferiores ao papel base. Estes valores de brancura inferiores são, possivelmente, determinados pela brancura do próprio pigmento.

O papel tratado apenas com água (branco), regista uma ligeira diminuição na brancura comparativamente ao papel base. Esta alteração pode ter duas justificações possíveis; a re-humidificação do papel pode causar perda de alguns dos seus

constituintes e além disso, alterar a estrutura do papel, com consequente redução da quantidade de luz difundida.

Para os papéis de impressão, os valores de opacidade são superiores a 90 % e os valores de brancura estão geralmente compreendidos entre 70 e 95 %^{52,73}. Uma vez que os valores obtidos tanto para a opacidade como para brancura são elevados, pode dizer-se que, em termos de propriedades ópticas, todos os papéis apresentam bons resultados. De referir que estes ensaios foram realizados com UV excluído, o que elimina o efeito do branqueador óptico presente na calda de amido utilizada. A inclusão do UV originaria valores de brancura superiores aos obtidos.

7.1.3. Energia de superfície

A físico-química da superfície do papel é importante uma vez que é uma propriedade determinante em fenómenos como a adesão, absorção e impressão.

Os valores médios dos ângulos de contacto medidos com água destilada, diiodometano e etilenoglicol, sobre a superfície dos vários papéis produzidos e que serviram de base ao cálculo da energia de superfície e respectivas componentes polar e dispersiva, encontram-se na Tabela IV.1 do Anexo IV. Os valores calculados estão representados nas Figuras 7.1 – 7.3.

Da análise da Figura 7.1, pode verificar-se que o papel base e o branco não apresentam componente polar. Este resultado deve-se ao facto de o papel ter colagem interna, tornando-o hidrofóbico.

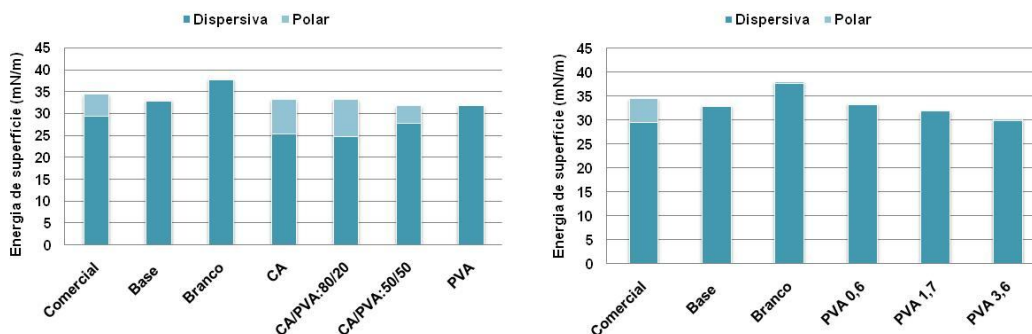


Figura 7.1 - Representação gráfica da energia de superfície total e respectivas componentes dispersiva e polar, para os papéis tratados com as formulações constituídas somente por colas.

A colagem superficial realizada apenas com as colas origina papéis com energia de superfície semelhante, no entanto, com polaridades bastante diferentes (Figura 7.1). O papel tratado com calda de amido possui uma componente polar significativa. Comparativamente à CA, a introdução de PVA na proporção mais baixa (20 %) praticamente não altera a físico-química da superfície do papel. Contudo, a adição de um teor mais elevado de PVA (50 %), praticamente não tem efeito sobre a energia de superfície do papel tratado, mas resulta numa diminuição significativa da componente polar. A colagem superficial realizada apenas com PVA origina um papel com carácter apolar. Na Figura 7.1 à direita, é possível observar que um aumento da quantidade de PVA depositada provoca uma ligeira diminuição da energia de superfície.

A calda de amido, apesar de constituída por vários aditivos, contém essencialmente amido. Este é um polímero hidrofílico que se liga às fibras de celulose e pigmentos por ligações de hidrogénio. Deste modo, a aplicação de amido na superfície do papel origina polaridade³¹.

O PVA é também um polímero hidrofílico, no entanto, o papel colado com esta formulação exhibe componente polar nula. Schuman *et al*, verificou que a absorção de vapor de água para diferentes álcoois polivinílicos diminui quando o grau de hidrólise aumenta¹⁹. O mesmo autor refere que esta tendência se deve, presumivelmente, ao maior número de ligações de hidrogénio entre os grupos hidroxílicos do PVA, no caso em que este é completamente hidrolisado¹⁹. Outro autor faz referência ao facto de os papéis tratados com PVA completamente hidrolisado, praticamente não sofrerem alteração quanto à absorção de água⁵⁴. O PVA utilizado nos ensaios de colagem superficial tem grau de hidrólise de 98 %, isto é, pertence ao grupo dos álcoois polivinílicos completamente hidrolisados. Deste modo, o carácter apolar obtido para o papel colado superficialmente com PVA deve-se possivelmente ao estabelecimento de ligações de hidrogénio entre as cadeias poliméricas.

A energia de superfície dos papéis colados superficialmente com as formulações constituídas por cola e aditivos ou pigmentos, é função não só das colas, mas também dos aditivos e pigmentos utilizados.

Relativamente aos diferentes aditivos aplicados, estes originam papéis com energias de superfície e polaridades distintas (Figura 7.2). De entre estes papéis destaca-se o comportamento do papel tratado com o aditivo 2, pelo facto de ser

praticamente apolar, com um valor de energia de superfície muito baixo. Os aditivos 1, 3 e 4 originam papéis com energia de superfície superior ao aditivo 2 e com componente polar significativa. Contudo, o aumento da proporção do aditivo 1 relativamente à calda de amido tem um efeito significativo na redução da componente polar (Figura 7.2 à direita). O aditivo 5 tal como o aditivo 2 origina papéis apenas com componente dispersiva, mas com um valor de energia de superfície bastante superior ao aditivo 2.

O aditivo 1 é um copolímero quaternizado de vinilpirrolidona e dimetilaminoetil metacrilato, miscível em água, que quando usado na formulação com teores de 0,5 e 1 parte relativamente a 6 partes de cola origina papéis com polaridade significativa. O aumento da proporção deste aditivo na formulação reduz a componente polar do papel tratado.

O aditivo 2 é um copolímero acrílico hidrofóbico, que apesar de aplicado com a mistura de CA/PVA, origina um papel com baixa energia de superfície e polaridade praticamente nula.

O aditivo 3 é um polímero linear com uma estrutura extremamente hidrofílica possuindo um grupo quaternário de amónio permanentemente carregado em cada unidade da cadeia. Este polímero com elevada densidade de carga catiónica foi usado durante muito tempo como titulante ou como agente de retenção no papel. Mais recentemente tem sido incorporado nas formulações de revestimento para impressão *inkjet*. A formulação composta por este aditivo, quando aplicada sobre o papel base origina um valor de energia de superfície intermédio e uma componente polar significativa, comparativamente aos restantes aditivos.

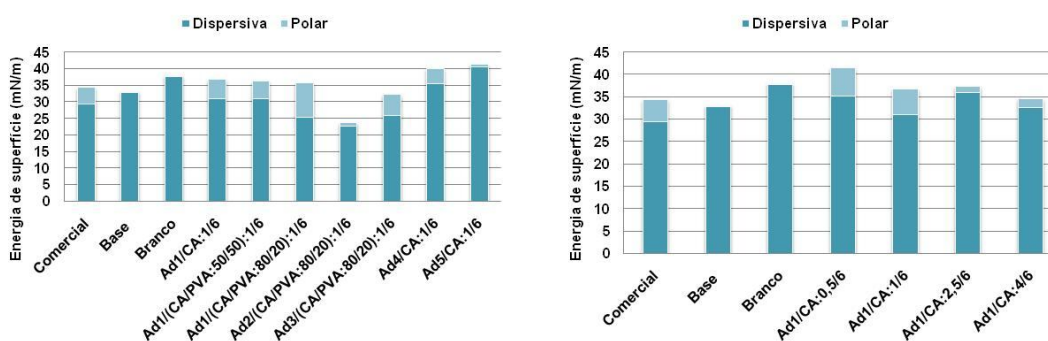


Figura 7.2 - Representação gráfica da energia de superfície total e respectivas componentes dispersiva e polar, para os papéis tratados com as formulações constituídas por cola e aditivo.

O aditivo 4 é um homopolímero de PVP formado por incorporação *in situ* de nanopartículas insolúveis de poli(PVP) num polímero de PVP solúvel, com capacidade de formação de filme, resultando na formação de um compósito molecular de PVP⁹⁰. Apesar deste polímero ter maior massa molecular que o PVP e ser menos solúvel em água, apresenta natureza higroscópica indicando grande afinidade pela água⁹⁰.

Apesar da energia de superfície ser função não só do aditivo mas também da interacção com a mistura de colas, o elevado valor obtido para a energia de superfície e a significativa polaridade apresentada para o papel tratado com este aditivo, podem ser justificadas pela hidrofiliidade do polímero. Esta explicação está de acordo com o resultado obtido com o aditivo 5, o qual possui maior hidrofobicidade que o aditivo 4. De facto, o papel tratado com o aditivo 5, apesar de apresentar energia de superfície elevada, praticamente não apresenta componente polar.

Da análise realizada às características físico-químicas dos papéis produzidos com as formulações constituídas pelos vários aditivos, pode dizer-se que estes, apesar de aplicados juntamente com as colas, desempenham um papel fundamental na química da superfície do papel.

Quanto às formulações contendo pigmentos, quando aplicadas sobre o papel base produzem papéis com idêntica componente dispersiva, mas polaridades diferentes (Figura 7.3). Os papéis tratados com sílica 1 e sílica 2 apresentam a maior diferença de polaridade; o primeiro é praticamente apolar enquanto o segundo exhibe polaridade significativa, semelhante ao papel tratado com PCC.

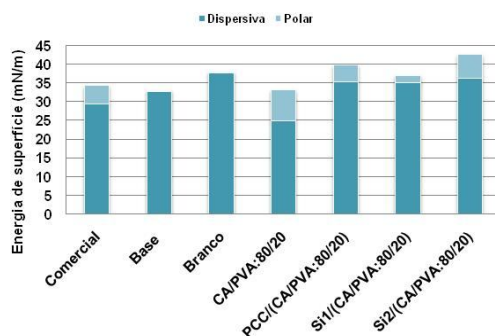


Figura 7.3 - Representação gráfica da energia de superfície total e respectivas componentes dispersiva e polar, para os papéis tratados com as formulações que contêm pigmentos.

À semelhança do que acontece nos papéis tratados com as formulações constituídas por cola e aditivo, também no caso das formulações preparadas com cola e pigmento, a energia de superfície do papel é função dos dois componentes. Apesar dos pigmentos possuírem energia de superfície e polaridade elevada, é expectável que o papel tratado com estas formulações apresente energia de superfície e polaridade mais baixas devido ao efeito das colas. Da análise da Figura 7.3 é visível que os papéis PCC/(CA/PVA:80/20) e Si2/(CA/PVA:80/20) apresentam energia de superfície e polaridade relativamente elevada, possivelmente porque existe maior quantidade destes pigmentos na superfície do papel.

A sílica gel possui na sua superfície grupos silanol (Si-OH) e grupos siloxano (Si-O-Si) que determinam as suas propriedades de superfície. Os grupos silanol são considerados sítios de adsorção fortes devido à capacidade destes interagirem com as moléculas de adsorvato por ligações de hidrogénio⁹¹. A sílica possui elevada energia de superfície e componente polar significativa, apesar destas propriedades serem determinadas pela concentração destes grupos à superfície.

A diferença de resultados para os papéis tratados com as duas sílicas está na quantidade de sílica depositada na superfície do papel. As imagens obtidas por SEM permitiram verificar que a superfície do papel tratado com sílica 2 apresenta maior quantidade deste pigmento do que a superfície tratada com a sílica 1.

7.2. Parâmetros técnicos de qualidade de impressão

7.2.1. Área *gamut* e densidade de impressão

De todos os parâmetros de qualidade de impressão analisados, inicia-se este ponto com os resultados correspondentes à capacidade de reprodução de cor e densidades de impressão, por ser esta a parte mais relevante do trabalho.

Na Figura 7.4 estão representados os valores da área *gamut* e das densidades de impressão do preto e das 3 cores primárias de impressão, para os papéis tratados com as colas.

Da análise desta figura, observa-se que a área *gamut* aumenta com a quantidade de PVA presente na formulação, obtendo-se para a calda de amido um valor inferior e para o PVA o valor superior. A área *gamut* obtida com o PVA é bastante superior à obtida para o papel comercial, usado como referência nos parâmetros técnicos de qualidade de impressão. O PVA é um produto conhecido pela sua excelente capacidade de formação de filme, o que poderá explicar o bom desempenho em termos de capacidade de reprodução de cor.

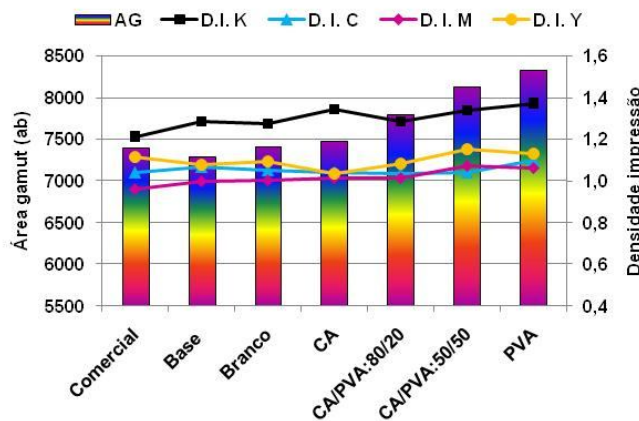


Figura 7.4 - Valores de área *gamut* e densidades de impressão do preto (K), ciano (C), magenta (M) e amarelo (Y) para os papéis tratados com as colas.

Esta figura mostra-nos também que a densidade de impressão do preto é bastante superior à de todas as cores. A densidade de impressão está associada à quantidade de tinta (corante) na superfície do papel. O papel colado com PVA apresenta um valor de densidade de impressão de preto bastante elevado. Como foi anteriormente referido, o PVA apresenta uma excelente eficiência de colagem, permitindo desta forma manter a tinta à superfície, o que poderá explicar a densidade de impressão mais elevada.

No caso das cores, a diferença de densidade de impressão é menos visível entre os diferentes papéis. Esta discrepância no comportamento das tintas pode dever-se essencialmente a três factores. Por um lado é utilizado um volume de gota bastante inferior na impressão com cores, comparativamente ao volume da gota de preto. Por outro lado, a tensão superficial das tintas de cor é inferior à da tinta preta. Finalmente, a natureza da tinta preta e das tintas de cor é diferente; a tinta preta é

pigmentada enquanto a tinta ciano, magenta e amarela é base corante. Deste modo, poderão ocorrer diferenças na absorção e na interação com o papel, da tinta preta e da tinta de cor.

O estudo da influência da gramagem de PVA aplicada (Figura 7.5) mostra que a área *gamut* varia com a quantidade de PVA depositado, verificando-se a mesma tendência com as densidades de impressão, principalmente do preto. De salientar que, mesmo quando aplicada uma gramagem baixa de PVA, este permite obter uma boa capacidade de reprodução de cor.

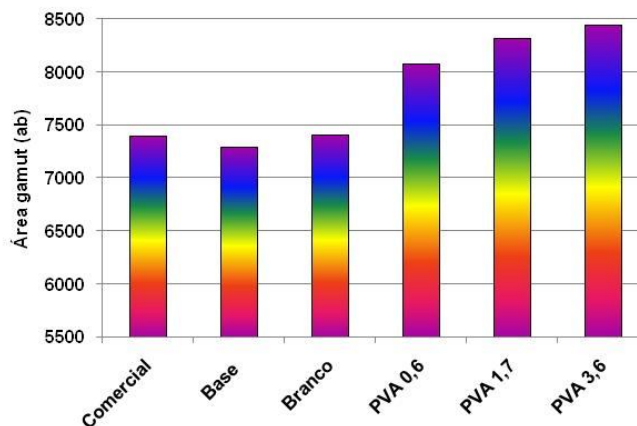


Figura 7.5 - Valores de área *gamut* e densidades de impressão do preto (K), ciano (C), magenta (M) e amarelo (Y) para os papéis com diferentes gramagens de PVA aplicadas.

Relativamente aos vários aditivos testados, estes proporcionam diferentes capacidades de reprodução de cor, como se pode observar na Figura 7.6. De todos os aditivos, destaca-se pela negativa o aditivo 2 por originar menor área *gamut*, sendo este valor da mesma ordem de grandeza dos obtidos para os papéis sem colagem superficial e para o papel comercial. Todos os restantes aditivos apresentam desempenho superior ao papel comercial usado como referência.

As diferenças de comportamento entre os aditivos ao nível da área *gamut* podem ser explicadas, em parte, pelas diferentes cargas que estes apresentam. O aditivo 2 é um copolímero acrílico que possui carácter anfotérico. O aditivo 1 é um polímero catiónico com excelente capacidade de ligação aos corantes e pigmentos. O aditivo 1, de todos os aditivos testados é o que apresenta melhor capacidade de reprodução de cor. Muitos dos corantes usados nas tintas inkjet contém grupos sulfónicos ou grupos carboxílicos, os quais tornam o corante solúvel em água e ajudam na ligação com a celulose^{5,26}. Na gama de pH da tinta, estes grupos

encontram-se ionizados e são aniónicos supondo-se assim que se fixem ao aditivo catiónico por interacção electrostática^{8,14,26}. É de salientar, que o valor de área *gamut* do aditivo 1 é independente do tipo de cola utilizado, conforme pode ser observado na Figura 7.6.

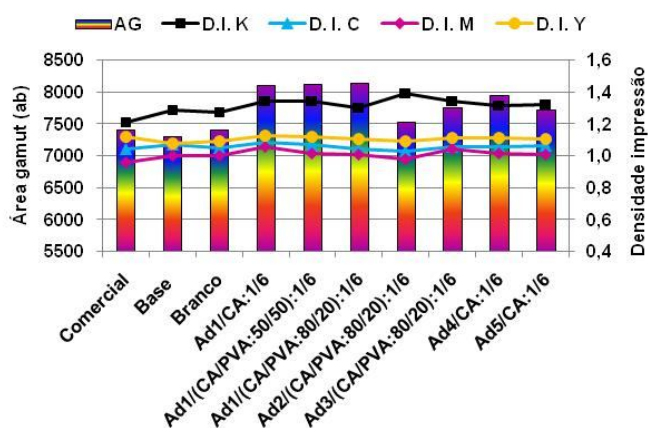


Figura 7.6 - Valores de área *gamut* e densidades de impressão do preto (K), ciano (C), magenta (M) e amarelo (Y) para os papéis colados superficialmente com os diferentes aditivos.

O aditivo 3 é um polieletrólito catiónico, sendo empregue nas formulações de revestimento como agente de fixação⁸. Como foi anteriormente referido, dado que as moléculas de corante têm carga negativa, era de esperar que a fixação destas moléculas aumentasse por interacção electrostática com o agente de fixação catiónico possibilitando a formação de ligações iónicas, aumentando assim o valor de área *gamut*⁸. No entanto, nos ensaios realizados, os resultados obtidos com o aditivo 3 apesar de serem superiores ao papel comercial, não são os melhores comparativamente a outros aditivos testados.

O aditivo 4 permite a formação de um filme brilhante, além de apresentar um elevado poder de ligação relativamente aos corantes. De facto, pode observar-se na Figura 7.6 que o valor de área *gamut* obtido com este aditivo é bastante elevado, contudo, não supera o desempenho do aditivo 1.

O aditivo 5 é um aditivo pseudo catiónico que permite a formação de um filme brilhante. Apesar de melhorar a capacidade de reprodução de cor relativamente ao papel base, ao branco e ao papel comercial, a sua utilização origina valores de área *gamut* intermédios, comparativamente aos restantes aditivos.

Em termos de densidades de impressão para o ciano, magenta e amarelo não existem diferenças significativas entre os papéis tratados com os vários aditivos. Contudo, relativamente ao preto são perceptíveis algumas diferenças, particularmente em relação ao aditivo 2, o qual origina o valor mais elevado de densidade óptica de impressão. Ainda relativamente à densidade de impressão do preto, verifica-se que todos os papéis com colagem superficial apresentam valores superiores aos papéis não tratados e ao papel comercial, conforme pode ser observado na Figura 7.6.

Do estudo do comportamento dos vários aditivos em termos de reprodução de cor, verificou-se que o aditivo 1 é o que apresenta melhor desempenho. Com o objectivo de testar a sua eficácia, realizou-se uma série de ensaios em que se variou a proporção deste aditivo face à cola. As proporções estudadas foram de 0,5; 1; 2,5 e 4 partes de aditivo1 relativamente a 6 partes de cola. Dado que, da análise dos resultados anteriores se concluiu que o valor da área *gamut* obtido com o aditivo 1 não depende da cola utilizada, optou-se por nesta série de ensaios usar como cola apenas a calda de amido. Os resultados obtidos para esta série de ensaios são apresentados na Figura 7.7.

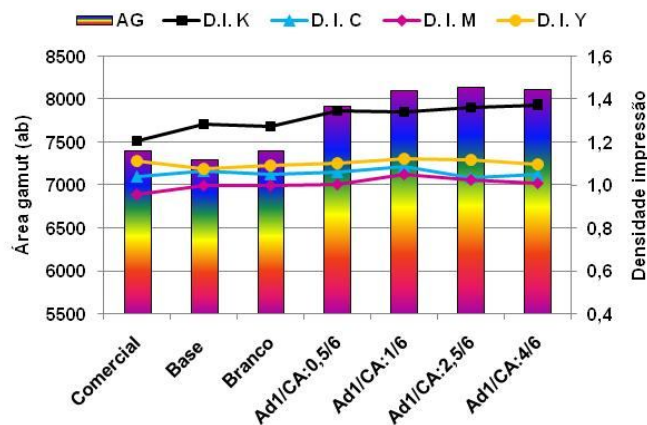


Figura 7.7 - Valores de área *gamut* e densidades de impressão do preto (K), ciano (C), magenta (M) e amarelo (Y) para os papéis colados superficialmente com formulações preparadas com diferentes teores de aditivo 1.

Por observação da Figura 7.7 verifica-se que a variação do teor de aditivo 1 relativamente à cola não origina diferenças significativas, tanto ao nível da área *gamut* como ao nível das densidades de impressão do preto, ciano, magenta e amarelo.

Pode concluir-se, que a utilização deste aditivo produz resultados positivos mesmo quando usado um baixo teor relativamente à cola.

Quanto à incorporação de pigmentos nas formulações, pela análise da Figura 7.8 verifica-se que os papéis produzidos com PCC e sílica 1 apresentam área *gamut* inferior ao papel produzido com sílica 2, o qual demonstra elevada capacidade de reprodução de cor. Este mesmo comportamento é válido para a densidade de impressão das cores, no entanto, relativamente ao preto não existem diferenças significativas entre os papéis tratados com os diferentes pigmentos.

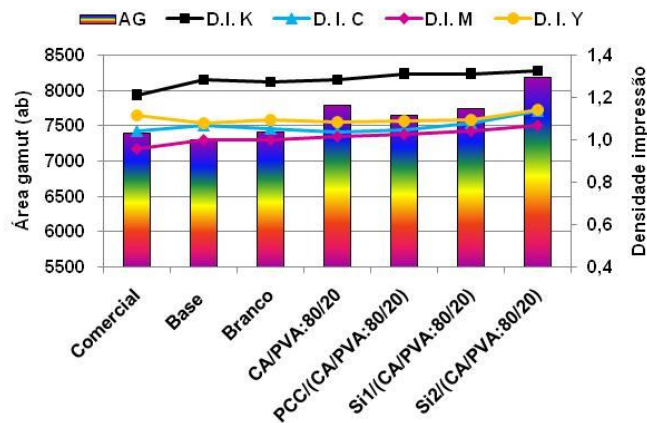


Figura 7.8 - Valores de área *gamut* e densidades de impressão do preto (K), ciano (C), magenta (M) e amarelo (Y) para os papéis colados superficialmente com formulações contendo pigmentos.

O PCC utilizado neste trabalho possui características morfológicas e químicas únicas. Estas características permitem que o pigmento se ligue aos corantes das tintas *inkjet* fixando-os à superfície, tal como acontece com a sílica. Assim, esperava-se que o tratamento com PCC produzisse cores vivas. A Figura 7.8 mostra que, apesar do papel tratado com este pigmento apresentar capacidade de reprodução de cor superior ao papel base e ao papel comercial, exibe resultados inferiores ao papel tratado com sílica 2. Relativamente à mistura de cola utilizada na preparação da formulação com PCC, pode dizer-se que a incorporação do pigmento é prejudicial à cor. Este resultado menos positivo do PCC comparativamente à sílica 2 pode dever-se à menor superfície específica do PCC, com conseqüente diminuição da capacidade de

adsorção do corante. As partículas de PCC não possuem porosidade intrínseca, resultando a sua porosidade apenas da aglomeração entre as partículas.

Nas sílicas, além da porosidade formada entre as partículas, existe também a porosidade interna da partícula. Esta porosidade faz com que a partícula de sílica tenha uma elevada superfície específica, o que por sua vez permite uma maior adsorção do corante constituinte das tintas *inkjet* na sua superfície⁸. Na Figura 7.8 é possível observar que a formulação Si2/(CA/PVA:80/20) apresenta um notável desempenho em termos de área *gamut*, possivelmente devido às excelentes características de adsorção dos corantes da tinta pela sílica 2.

A diminuição da área *gamut* do papel tratado com a sílica 1 comparativamente à sílica 2 pode estar associada à menor uniformidade da superfície. Como foi anteriormente referido, as imagens obtidas por SEM mostraram que a superfície do papel tratado com a sílica 2 está mais preenchida com estes pigmentos do que a superfície do papel tratado com sílica 1.

A principal diferença entre estas duas sílicas está no tamanho médio da partícula; a sílica 1 tem tamanho médio de 9 μm enquanto a sílica 2 tem 5,5 μm . No entanto, as sílicas utilizadas neste trabalho não foram caracterizadas em termos de porosidade nem em termos de superfície específica. Deste modo, não é possível fundamentar os resultados obtidos para a quantidade de sílica na superfície do papel. O número de poros, o tamanho dos poros e a superfície específica das sílicas desempenham um papel fundamental na interação com as colas e as tintas de impressão.

Geralmente, a sílica gel apresenta poros grandes, exigindo quantidades de ligante superiores aos pigmentos de sílica com tamanhos de poro pequenos. Este resultado é atribuído à penetração significativa de ligante nos poros grandes da sílica gel. A penetração do ligante reduz o volume efectivo de poros internos, disponível para uma rápida drenagem do veículo da tinta⁸. De salientar, que as duas formulações compostas pelas sílicas foram preparadas com as mesmas quantidades de cola. Perante os resultados obtidos pode supor-se que a sílica 1 possui tamanhos de poro superiores à sílica 2, necessitando assim de maior quantidade de cola. Deste modo, admite-se que a quantidade de cola utilizada para a sílica 1 não foi a suficiente para a fixar na superfície do papel.

7.2.2. Qualidade da linha

A qualidade de impressão da linha preta horizontal foi avaliada com base nas medições de largura de linha, *blur* e *raggedness*. A impressão em fundo com cor é avaliada pelo *inter color bleed* (ICB). Os resultados referentes aos parâmetros de qualidade de impressão da linha encontram-se na Tabela 7.4.

Tabela 7.4 - Valores da largura de linha, *blur*, *raggedness* e *inter color bleed*.

	Papel	Largura (μm)	Blur (μm)	Raggedness (μm)	ICB (μm)
	Comercial	497,5	165,5	10,8	38,9
	Base	491,5	163,8	22,8	49,1
	Branco	495,0	164,5	14,5	48,1
Colas	CA	512,0	182,0	18,8	40,3
	CA/PVA:80/20	515,0	171,5	18,0	45,8
	CA/PVA:50/50	521,5	170,0	16,0	45,1
	PVA	489,0	163,8	18,0	36,2
Gramagem PVA	PVA 0,6	498,0	165,8	15,8	36,8
	PVA 1,7	489,0	163,8	18,0	36,2
	PVA 3,6	501,0	175,0	19,8	38,5
Aditivos	Ad1/CA:1/6	512,5	167,3	19,0	40,0
	Ad1/(CA/PVA:80/20):1/6	499,5	162,8	17,8	41,8
	Ad1/(CA/PVA:50/50):1/6	520,0	167,8	17,0	39,9
	Ad2/(CA/PVA:80/20):1/6	477,0	157,0	11,5	39,0
	Ad3/(CA/PVA:80/20):1/6	516,0	176,8	19,8	35,4
	Ad4/CA:1/6	521,5	177,5	15,0	37,6
Teor Aditivo 1	Ad5/CA:1/6	525,0	172,5	17,5	37,5
	Ad1/CA:0,5/6	540,0	175,8	23,0	38,3
	Ad1/CA:1/6	512,5	167,3	19,0	40,0
	Ad1/CA:2,5/6	476,0	166,5	18,0	35,9
Pigmentos	Ad1/CA:4/6	468,5	163,0	14,8	36,4
	PCC/(CA/PVA:80/20)	527,0	170,8	19,3	44,9
	Si1/(CA/PVA:80/20)	530,0	171,3	21,5	45,1
	Si2/(CA/PVA:80/20)	548,0	166,8	20,5	51,5

Analisando os resultados apresentados nesta tabela, observa-se que ao nível da largura de linha, os papéis tratados com o aditivo 2 (Ad2/(CA/PVA:80/20):1/6) e o aditivo 1 com maiores proporções relativamente à calda de amido, isto é, as formulações Ad1/CA:2,5/6 e Ad1/CA:4/6, evidenciam os melhores resultados. A mesma tabela mostra que, o aumento da proporção de aditivo 1 relativamente ao teor de cola tem impacto positivo ao nível do alargamento da linha.

Todos os papéis colados superficialmente com as restantes formulações apresentam valores da largura de linha idênticos ou superiores ao papel comercial. No entanto, o papel tratado com a formulação da sílica 2 é o que apresenta maior largura de linha. O mau desempenho desta formulação, poderá dever-se ao facto do papel apresentar simultaneamente energia de superfície bastante elevada e a superfície mais lisa de todos os papéis tratados.

Relativamente ao *blur*, isto é, definição do contorno da linha preta, o pior resultado é do papel tratado com a calda de amido. Em oposição, o uso do aditivo 2, que mostrou ser benéfico em termos de largura da linha, tem também um efeito muito positivo no *blur*. Relativamente ao aditivo 1, o seu aumento tem um efeito positivo sobre o *blur*, isto é, a definição do contorno da linha aumenta proporcionalmente com a quantidade de aditivo usado na formulação.

Não existe relação directa entre a largura da linha e o *blur*. Se o alargamento de uma linha for elevado, não significa que o *blur* também seja elevado. Uma linha pode alargar muito mas possuir contorno bem definido. Um exemplo disso mesmo é o papel tratado com sílica 2, que apesar de ter um alargamento de linha elevado, apresenta valor de *blur* intermédio.

Na Tabela 7.4 constam também os valores de *raggedness* obtidos para os vários papéis produzidos. Este parâmetro é uma medida das irregularidades do contorno da linha e quanto maior, pior é a qualidade de impressão. O *raggedness* depende da capacidade que o papel tem para difundir a tinta para longe do seu ponto inicial de deposição, devido a fenómenos de capilaridade.

Analisando esta tabela, verifica-se que todos os papéis com colagem superficial apresentam maior *raggedness* do que o papel comercial. Contudo, é de salientar o facto do papel base usado neste trabalho, apresentar um valor de *raggedness* extremamente elevado. Observa-se também que todas as formulações aplicadas, excepto a formulação Ad1/CA:1/6, originam menor irregularidade do

contorna da linha do que o papel base. Dado que se partiu de um papel com desempenho bastante fraco em termos desta propriedade, é difícil alcançar um valor de *raggedness* melhor do que o obtido para o papel comercial, uma vez que as gramagens de produto aplicadas são bastante baixas. É necessário salientar, que o resultado da colagem superficial depende fortemente do papel base.

Os resultados apresentados na Tabela 7.4 mostram ainda que o papel tratado com a formulação Ad2/(CA/PVA:80/20):1/6, é de todos o que apresenta menores irregularidades do contorno da linha, sendo o que mais se aproxima do papel comercial. Os papéis, com menor gramagem aplicada de PVA (PVA 0,6), com aditivo 4 (Ad4/CA:1/6) e com maior teor de aditivo 1 (Ad1/CA:4/6), apresentam também *raggedness* bastante favorável.

Na Figura 7.9 encontra-se um exemplo das imagens usadas para medição dos parâmetros de qualidade de impressão ao nível da linha preta horizontal. Esta figura é bastante elucidativa quanto às diferenças observadas na qualidade de impressão da linha para algumas das colagens superficiais realizadas.

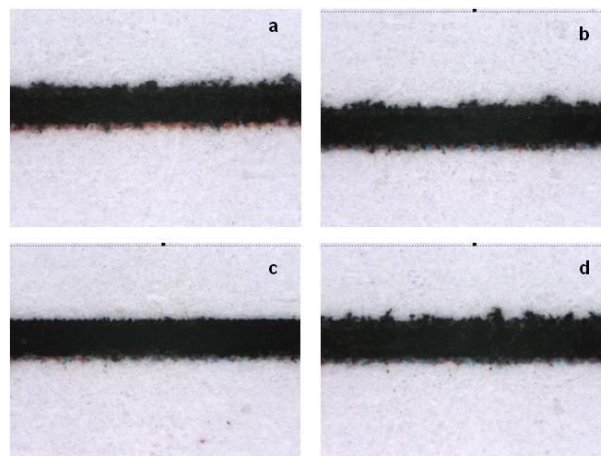


Figura 7.9 - Imagens da linha preta horizontal em fundo branco para quatro papéis: a) papel base; b) Ad1/CA:1/6; c) Ad2/(CA/PVA:80/20):1/6; d) Si2/(CA/PVA:80/20).

A avaliação do *inter color bleed*, foi realizada pelas medições de largura das linhas impressas sobre um fundo com cor. Este parâmetro é não só influenciado pelo papel, mas também pela tensão superficial das tintas. Os resultados obtidos para este parâmetro são também apresentados na Tabela 7.4. Da análise global dos resultados, pode afirmar-se que o papel base apresenta um valor de ICB bastante elevado. Este parâmetro melhora com a colagem superficial, nomeadamente quando se utiliza PVA

ou os diferentes aditivos, obtendo-se valores semelhantes e em alguns casos inferiores ao papel comercial. Contudo, a introdução dos pigmentos resulta em valores elevados de ICB, principalmente para a sílica 2.

A Figura 7.10 mostra a largura de linha sobre fundo com cor, para o papel base (a) e para o papel colado superficialmente com a formulação Ad2/(CA/PVA:80/20)/1:6 (b). Nesta figura, é visível maior largura da linha preta sobre fundo amarelo comparativamente à largura da linha amarela sobre fundo preto. Este facto deve-se ao maior espalhamento da tinta preta.

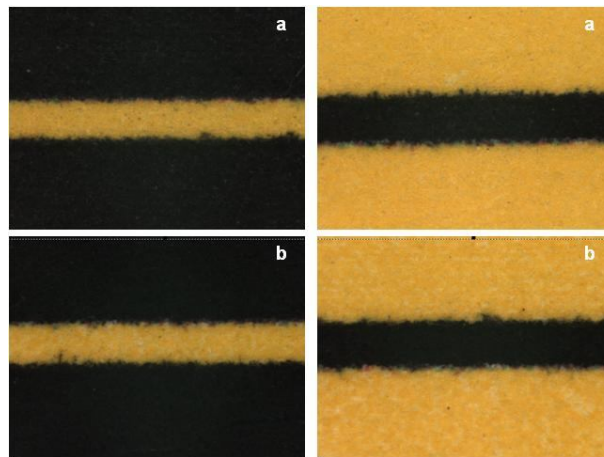


Figura 7.10 - Imagens da linha amarela horizontal em fundo preto (à esquerda) e da linha preta em fundo amarelo (à direita) para dois papéis: a) papel base; b) Ad2/(CA/PVA:80/20)/1:6.

Em resumo, da análise da Tabela 7.4, pode dizer-se que no caso do conjunto de papéis em que se variou a composição da cola (teor de CA/PVA) e no caso do estudo do efeito da gramagem de PVA, não existem tendências claras quanto ao efeito destas variáveis nos parâmetros de qualidade de impressão da linha preta horizontal. Relativamente ao aumento da quantidade do aditivo 1 na formulação, verifica-se um efeito positivo na largura, *blur* e *raggedness*. A introdução de pigmentos nas formulações origina papéis com pior qualidade de impressão ao nível da linha preta horizontal, isto é, maior alargamento da linha e maior *raggedness*. No que diz respeito ao ICB, os resultados são variáveis não se observando as mesmas tendências que no caso da linha preta em fundo branco.

Um papel com boa qualidade de impressão deve apresentar simultaneamente, elevada capacidade de reprodução de cor e baixos valores dos parâmetros de qualidade da linha – largura, *blur* e *raggedness* e ICB. Com o objectivo de averiguar qual ou quais os papéis que melhor respondiam a estes parâmetros, foram feitas representações bidimensionais entre a área *gamut* e cada um destes parâmetros. Os papéis analisados estão divididos em seis grupos: o papel comercial, o papel base, o branco, os papéis tratados com as colas; os papéis tratados com os vários aditivos e os papéis colados superficialmente com as formulações que contêm pigmentos.

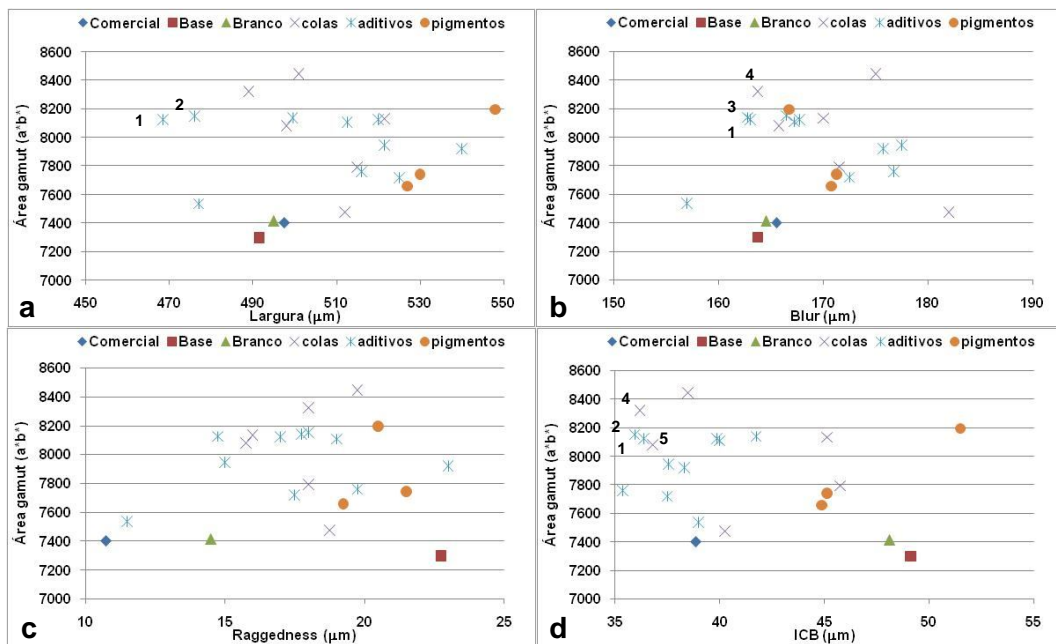


Figura 7.11 - Relações entre a área *gamut* e os seguintes parâmetros de qualidade impressão da linha: a) Largura da linha preta; b) *blur* da linha preta; c) *raggedness* da linha preta; d) *Inter color bleed*.

Os papéis com maior qualidade de impressão são os que se situam no canto superior esquerdo de cada um dos gráficos, isto é, apresentam elevada área *gamut*, e baixa largura, *blur*, *raggedness* e ICB. Da análise desta figura verificamos que todas as formulações aplicadas originam papéis com área *gamut* superior ao papel base, ao branco e ao papel comercial. No entanto, em termos dos parâmetros técnicos para avaliação da qualidade da linha, poucas são as formulações que melhoram estes parâmetros relativamente ao papel comercial usado como referência neste estudo,

com exceção do parâmetro ICB que apresenta melhorias significativas para a maioria das formulações testadas.

Os papéis que permitem obter melhores resultados estão assinalados na Figura 7.11 e correspondem às seguintes formulações:

- 1 – Ad1/CA:4/6
- 2 – Ad1/CA:2,5/6
- 3 – Ad1/(CA/PVA:80/20):1/6
- 4 – PVA 3,6
- 5 – PVA 0,6

De uma forma geral, pode concluir-se que os papéis com melhor desempenho são os tratados com algumas formulações compostas apenas por cola e algumas formulações contendo cola e aditivos. Os papéis com incorporação de pigmentos na superfície apresentam reduzida qualidade de impressão das linhas.

7.2.3. Qualidade do ponto

A qualidade do ponto é avaliada tanto pelo ganho como pela circularidade dos pontos preto e magenta. O ganho do ponto representa o alargamento do mesmo relativamente ao diâmetro teoricamente impresso. Um alargamento de ponto maior implica pior qualidade de impressão. A circularidade é a medida do afastamento relativamente à circunferência perfeita; quanto mais a circularidade, se afasta da unidade, menor é a qualidade de impressão.

As medições foram realizadas no ponto preto e no ponto magenta, pelo facto dos resultados serem diferentes. Esta diferença pode ser devida a duas razões: por um lado, o volume da gota de tinta preta é muito superior ao da tinta de cor, e por outro lado, as tensões superficiais das duas tintas são bastante diferentes. A tinta preta apresenta tensão superficial superior às tintas de cor.

Os resultados obtidos para estes parâmetros estão registados na Tabela 7.5.

Da análise desta tabela salienta-se o ganho do ponto preto, superior ao ponto magenta. Este resultado era esperado, uma vez que, como foi referido anteriormente, o volume de uma gota de tinta preta é de 17 pl enquanto o da tinta de cor é de 5 pl. Assim, tendo em conta que um ponto é impresso com várias gotas de tinta, um maior volume de tinta preta origina um maior espalhamento da mesma, com consequente aumento do ganho do ponto.

Tabela 7.5 - Valores de ganho e circularidade para o ponto preto e magenta.

	Papel	Ganho K (%)	Ganho M (%)	Circularidade K	Circularidade M
	Comercial	23,75	4,30	2,51	2,16
	Base	24,10	1,60	1,91	2,26
	Branco	26,80	6,55	1,93	1,96
Colas	CA	28,70	6,60	1,90	2,18
	CA/PVA:80/20	26,70	5,95	1,95	2,09
	CA/PVA:50/50	29,35	4,55	1,92	2,29
	PVA	24,95	5,40	1,94	1,99
Gramagem PVA	PVA 0,6	22,35	5,40	1,86	1,99
	PVA 1,7	24,95	5,40	1,94	1,99
	PVA 3,6	24,90	5,80	1,91	1,94
Aditivos	Ad1/CA:1/6	27,05	5,50	2,09	2,26
	Ad1/(CA/PVA:80/20):1/6	26,30	3,45	1,95	2,21
	Ad1/(CA/PVA:50/50):1/6	26,65	3,35	1,87	2,24
	Ad2/(CA/PVA:80/20):1/6	19,65	3,65	1,97	2,25
	Ad3/(CA/PVA:80/20):1/6	26,85	5,70	1,93	2,10
	Ad4/CA:1/6	28,35	4,95	2,05	2,33
	Ad5/CA:1/6	27,45	5,80	2,07	2,10
Teor Aditivo 1	Ad1/CA:0,5/6	30,80	4,40	2,24	2,21
	Ad1/CA:1/6	27,05	5,50	2,09	2,26
	Ad1/CA:2,5/6	27,15	4,90	2,21	2,19
	Ad1/CA:4/6	23,60	4,20	2,04	2,30
Pigmentos	PCC/(CA/PVA:80/20)	30,50	8,35	2,05	2,09
	Si1/(CA/PVA:80/20)	29,00	7,20	2,01	2,33
	Si2/(CA/PVA:80/20)	30,15	3,05	1,95	2,14

Relativamente às diferentes colagens superficiais, as formulações que melhoram o ganho do ponto preto comparativamente ao papel base são Ad2/(CA/PVA:80/20):1/6, PVA 0,6 e Ad1/CA:4/6. Estes papéis apresentam também menor ganho que o papel comercial. Relativamente ao ganho do ponto magenta, os valores são bastante baixos, no entanto superiores aos do papel base. Contudo, comparados com o papel comercial, os valores de ganho do ponto magenta são bastante aceitáveis.

Quanto à circularidade dos pontos, não se verifica a mesma tendência entre o ponto preto e o ponto magenta, que existe para o ganho. Destaca-se a maior / pior circularidade do ponto preto comparado com o ponto magenta para o papel comercial. Nos restantes papéis existe a tendência inversa, ou então, as circularidades são idênticas para os dois pontos. Os papéis que apresentam circularidade aproximadamente igual para os pontos preto e magenta são o branco; PVA 1,7; PVA 3,6 e Ad5/CA:1/6.

Na Figura 7.12 encontra-se representada a relação entre a área *gamut* e os valores de alargamento e circularidade dos pontos preto e magenta. Tal como foi efectuado anteriormente para os parâmetros de qualidade de impressão das linhas, também para os pontos, os vários papéis analisados estão agrupados em seis grupos.

À semelhança dos gráficos correspondentes à relação entre área *gamut* e qualidade da linha, também no caso dos gráficos representados na Figura 7.12, um papel com boa qualidade de impressão localiza-se no canto superior esquerdo. Isto indica que o papel apresenta simultaneamente elevada capacidade de reprodução de cor e baixos valores de ganho e circularidade do ponto. Os papéis que melhores resultados apresentaram, encontram-se assinalados na Figura 7.12 e correspondem às seguintes formulações:

- 1 – PVA 0,6
- 2 – Ad1/CA:4/6
- 3 – Si2/(CA/PVA:80/20)
- 4 – Ad1/(CA/PVA:80/20):1/6
- 5 - Ad1/(CA/PVA:50/50):1/6
- 6 – PVA 3,6
- 7 – PVA 1,7

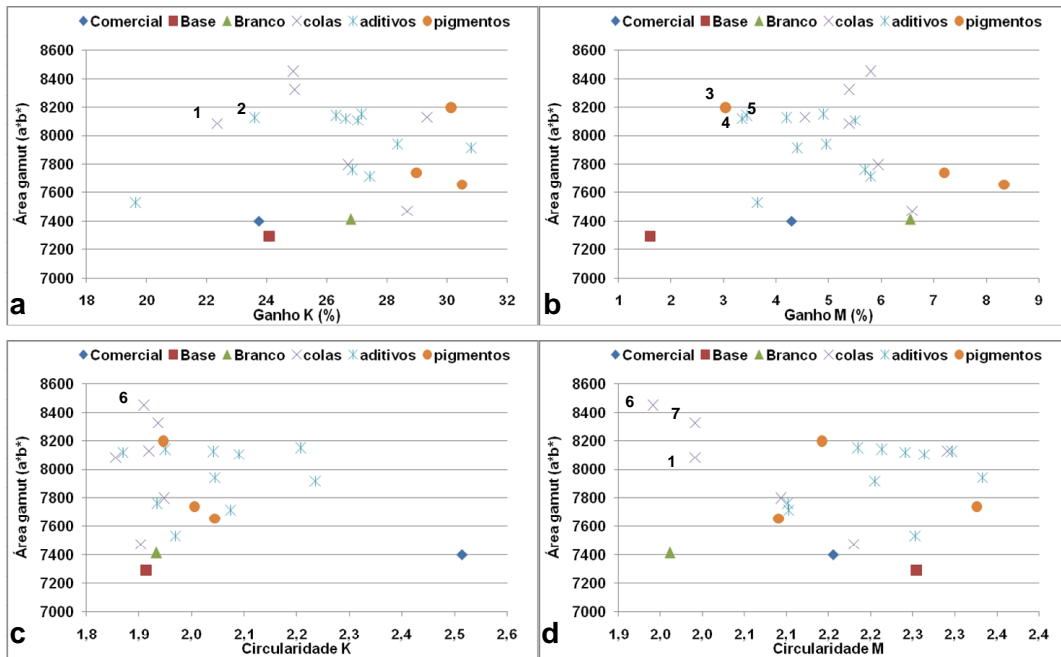


Figura 7.12 - Relações entre a área *gamut* e os seguintes parâmetros de qualidade de impressão dos pontos: a) ganho do ponto preto; b) ganho do ponto magenta; c) circularidade do ponto preto; d) circularidade do ponto magenta.

No caso do ganho, tanto do ponto preto como do ponto magenta, existem poucas formulações capazes de melhorar este parâmetro relativamente ao obtido para o papel base e também para o papel comercial. No entanto, fazendo um balanço entre elevada área *gamut* e o baixo ganho do ponto preto, os melhores resultados são os obtidos com as formulações de PVA e aditivo 1. Relativamente ao ganho do ponto magenta existe uma grande dispersão de valores, sendo os melhores resultados obtidos com as formulações que contêm o aditivo 1 e a sílica 2.

Em termos de circularidade do ponto preto e magenta, os papéis com melhor desempenho são os tratados com as formulações constituídas apenas pelo PVA.

Face aos resultados obtidos para a qualidade de impressão da linha e dos pontos, pode dizer-se que provavelmente o espalhamento lateral da tinta, o qual se reflecte ao nível da qualidade dos pontos e das linhas, não será tão influenciado pela carga dos aditivos, mas essencialmente pela estrutura física dos papéis.

7.3. Análise multivariável

A análise de componentes principais é um método matemático que transforma uma série de dados multivariáveis complexos numa nova perspectiva, na qual a informação mais importante se torna mais óbvia¹⁷. A simplificação da informação é obtida pela compressão dos dados e redução da dimensão do sistema multivariável. Este método multivariável é baseado na extracção de um novo conjunto de variáveis designado de componentes principais (PC's) que são completamente não correlacionáveis (ortogonais) um relativamente ao outro. Os PCA's permitem identificar padrões e tendências nos dados através da visualização de relações entre amostras assim como entre as variáveis estudadas¹⁷.

Antes de se proceder à realização dos PCA's, os dados foram pré-processados de modo a torná-los aptos para a análise. Este pré-processamento consistiu na centralização dos mesmos relativamente à média (o valor médio de cada variável é calculado e subtraído ao valor inicial) e na posterior normalização dos valores relativamente ao desvio padrão. Este procedimento facilita a interpretação dos resultados.

A análise de componentes principais efectuada neste trabalho, inclui apenas os papéis com colagem superficial, isto é, o papel base e o branco foram excluídos da análise, perfazendo um total de 19 amostras.

Foram realizados dois PCA's; o primeiro incidiu sobre os parâmetros físicos e físico-químicos do papel e o segundo sobre os parâmetros técnicos de qualidade de impressão.

Os parâmetros físicos e físico-químicos utilizados na construção do primeiro PCA foram os seguintes: gramagem aplicada (Gaplic.), permeabilidade ao ar (Permar), lisura Bekk (Bekk), energia de superfície total (ETotal), componente dispersiva e componente polar da energia de superfície, respectivamente (EDisp) e (EPolar), média aritmética da rugosidade (Sa), altura do pico mais alto (Sp), profundidade do vale mais profundo (Sv), *Skewness* (Ssk), *Kurtosis* (Sku) e *Developed Interfacial Area Ratio* (Sdr). No entanto, a análise de correlação dos *loadings* (Figura 7.13) permitiu concluir que a variável EPolar, pelo facto de se encontrar no interior da elipse menor, explica menos de 50 % da variabilidade do sistema, pelo que foi desprezada na construção do PCA.

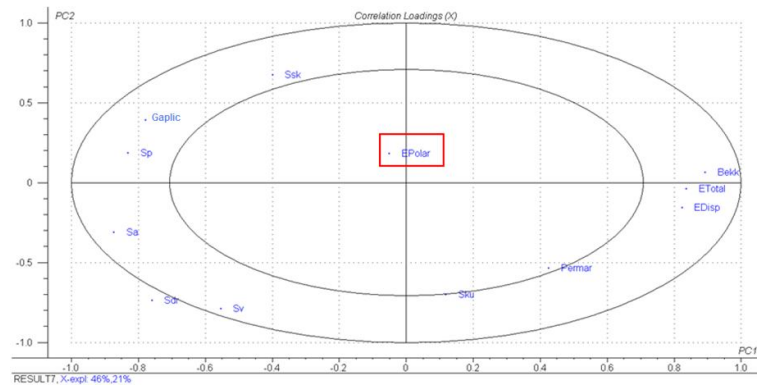


Figura 7.13 – Diagrama de correlação dos *loadings* relativos às propriedades físicas e físico-químicas.

A análise de componentes principais efectuada para este sistema permite obter 4 PC's os quais explicam 83 % dos resultados. Somente os dois primeiros PC's são objecto de análise pormenorizada, pelo facto de terem maior contribuição para o nível de explicação da variabilidade. A Figura 7.14 mostra o diagrama que representa as relações entre amostras – gráfico *scores*, assim como o diagrama que mostra as correlações entre as variáveis físicas e físico-químicas para os dois componentes principais – gráfico *loadings*.

Na Figura 7.14 pode observar-se que as amostras (gráfico *scores*) CA, Ad2/(CA/PVA:80/20):1/6, PVA 3,6 e Si2/(CA/PVA:80/20) apresentam propriedades físicas e físico-químicas distintas das restantes amostras. Todos os outros papéis podem ser agrupados possuindo propriedades idênticas entre si.

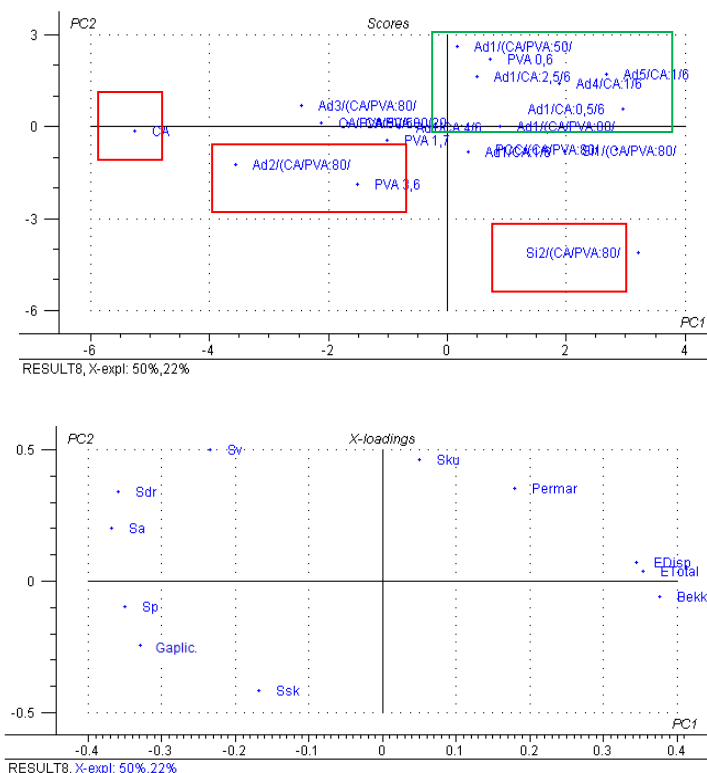


Figura 7.14 – Diagrama das amostras (em cima) e variáveis físicas e físico-químicas (em baixo) no plano PC1-PC2.

Relacionando os dois gráficos (*scores* e *loadings*), verifica-se que os papéis situados no quadrante superior direito - (Ad1/(CA/PVA:50/50):1/6; (Ad1/(CA/PVA:80/20):1/6; PVA 0,6; Ad1/CA:2,5/6; Ad5/CA:1/6; Ad4/CA:1/6 e Ad1/CA:0,5/6 relacionam directamente com a permeabilidade ao ar, isto é, estas amostras apresentam os valores mais elevados de permeabilidade ao ar. Pelo facto de esta propriedade se encontrar em diagonal com a gramagem de cola, conclui-se que as duas propriedades se relacionam inversamente, ou seja, quanto maior é a gramagem depositada, menor é a permeabilidade ao ar. Este resultado deve-se ao facto da aplicação das formulações cobrir os poros à superfície do papel tornando-o menos permeável ao ar. A obstrução dos poros é mais significativa quanto maior for a quantidade de produto aplicado. Fazendo uma análise semelhante para as amostras PVA 3,6 e Ad2/(CA/PVA:80/20):1/6, pode dizer-se que estas amostras possuem elevada gramagem de cola e baixa permeabilidade ao ar.

A amostra Si2/(CA/PVA:80/20) relaciona positivamente com a lisura Bekk, isto é, este papel possui elevada lisura; por outro lado, esta amostra relaciona negativamente com os parâmetros Sa e Sdr, ou seja, para a sílica 2 estes parâmetros são bastante baixos. O parâmetro Sa correspondendo à média aritmética da rugosidade da superfície, sendo que, um valor menor de Sa significa maior lisura. Por outro lado, quanto mais o valor de Sdr se aproximar de zero, mais plana será a superfície. Deste modo, é perfeitamente normal que a lisura Bekk se relacione inversamente com os parâmetros Sa e Sdr. De facto, observando a Figura 7.14 correspondente aos *loadings*, verifica-se que a lisura Bekk e os parâmetros Sa e Sdr situam-se em quadrantes diagonalmente opostos.

O PC1 contempla a gramagem aplicada, a energia de superfície total e componente dispersiva, a lisura Bekk, a rugosidade média aritmética e a altura máxima do pico. O PC2 representa as restantes variáveis, exceptuando o Sdr que é partilhado pelos dois PC's.

O segundo PCA incidiu sobre os parâmetros técnicos de qualidade de impressão, nomeadamente, área *gamut* (ArGMT), densidades de impressão do preto, ciano, magenta e amarelo (DOIbk, DOIcy, DOImg e DOIyl, respectivamente), largura, *blur* e *raggedness* da linha preta horizontal (LgLP, BlurLP, RagLP), *inter color bleed* (ICB), circularidade do ponto preto (CirBk) e do ponto magenta (CirMgCl) e finalmente, ganho do ponto preto e magenta (GanhBk e GanhMg).

Seguindo um procedimento idêntico ao realizado para o PCA anterior, efectuou-se a análise de correlação dos *loadings*, cujo diagrama é apresentado na Figura 7.15. Este diagrama permite observar que existem 5 variáveis no interior da elipse que representa variabilidade inferior a 50 %. Deste modo, a análise de PCA foi realizada excluindo os parâmetros DOIbk, CircMg, CircBk, GanhoMg e ITC.

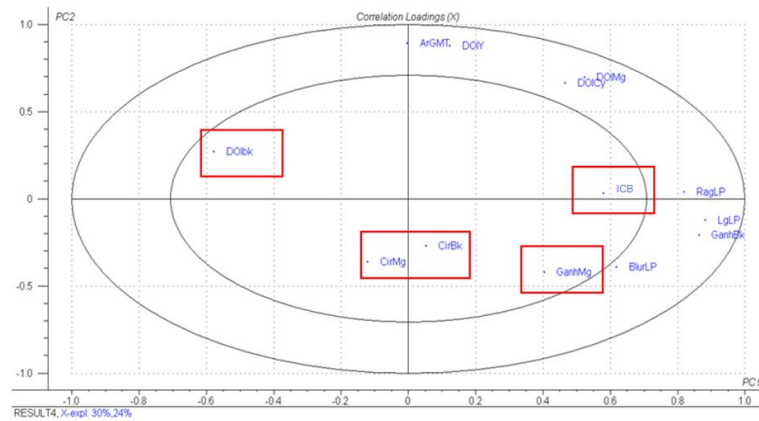


Figura 7.15 – Diagrama de correlação dos *loadings* relativos aos parâmetros técnicos de qualidade de impressão

Os diagramas referentes aos *scores* e aos *loadings* são apresentados na Figura 7.16. O PC1 e PC2 referente aos parâmetros de qualidade de impressão representam 75 % da variabilidade dos resultados.

No diagrama correspondente à relação entre amostras, identificam-se CA; Ad2/(CA/PVA:8020)/1:6, PVA 1,7; PVA 3,6 e Si2/(CA/PVA:80/20) como possuindo propriedades de impressão distintas das restantes. Quanto ao diagrama dos *loadings* verifica-se que todos os parâmetros de qualidade de impressão estão situados no quadrante positivo do PC1.

A amostra CA apresenta baixa área *gamut* e baixa densidade óptica de impressão das cores. O mesmo acontece para o papel Ad2/(CA/PVA:8020)/1:6, apesar de se encontrar muito próximo do eixo. Pelo contrário, as amostras PVA 1,7; PVA 3,6 e Si2/(CA/PVA:80/20), possuem elevada área *gamut* e densidades ópticas de impressão das cores. Ad1/CA:0,5/6; PCC/(CA/PVA:80/20) e Si1/(CA/PVA:80/20) apresentam valores elevados de *raggedness*, largura de linha e ganho do ponto preto.

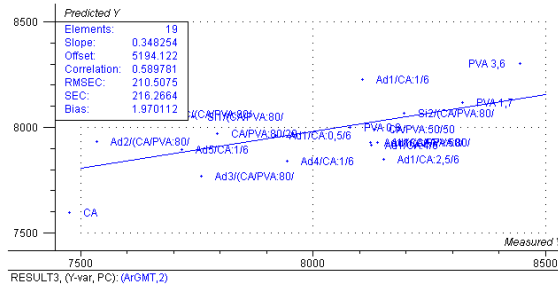


Figura 7.18 – Representação dos pontos medidos *versus* pontos previstos pelo modelo de correlação PLS para a área *gamut* das 19 amostras.

Na Tabela 7.6 encontram-se os coeficientes de cada uma das propriedades para o modelo tendo como variável dependente a área *gamut*.

Tabela 7.6 – Valores dos coeficientes das propriedades físicas e físico-químicas do modelo construído para a área *gamut*.

ArGMT =	Propriedades	Coeficiente
	Gaplic.	-56,03
	Permar	-93,54
	Bekk	25,43
	ETotal	-7,45
	EDisp	5,34
	Sa	-53,54
	Sp	20,74
	Sv	-2,491
	Ssk	-341,946
	Sku	-1,47E03
Sdr	29,08	

Efectuou-se a regressão multivariável PLS para a densidade óptica de uma das cores, neste caso o magenta.

A Figura 7.19 mostra o PLS referente à variável dependente densidade óptica do magenta. O nível de explicação obtido é significativo, verificando-se que 57 % da variabilidade das variáveis independentes explicam 51 % de variabilidade da variável

dependente. Do gráfico dos *loadings* verifica-se que a densidade óptica do magenta aumenta com a gramagem aplicada e com o *Skewness* (isto é, com a predominância de picos numa superfície plana), mas diminui com o aumento da permeabilidade ao ar e do *Kurtosis* (presença de picos pronunciados). Como foi referido anteriormente, a gramagem aplicada e a permeabilidade ao ar são propriedades inversamente proporcionais. Por outro lado, uma superfície com ondulações suaves mas com a predominância de picos parece ter um efeito positivo sobre a densidade óptica do magenta. Tendo em conta as relações encontradas, a densidade de impressão do magenta é determinada fundamentalmente pela estrutura do revestimento, isto é, a contenção da tinta à superfície quer pela estrutura mais fechada (menor permeabilidade ao ar) quer pela superfície constituída principalmente por picos não muito pronunciados. As amostras PVA 3,6 e Ad1/CA:1/6 destacam-se no diagrama dos *scores* apresentando elevada densidade de impressão do magenta.

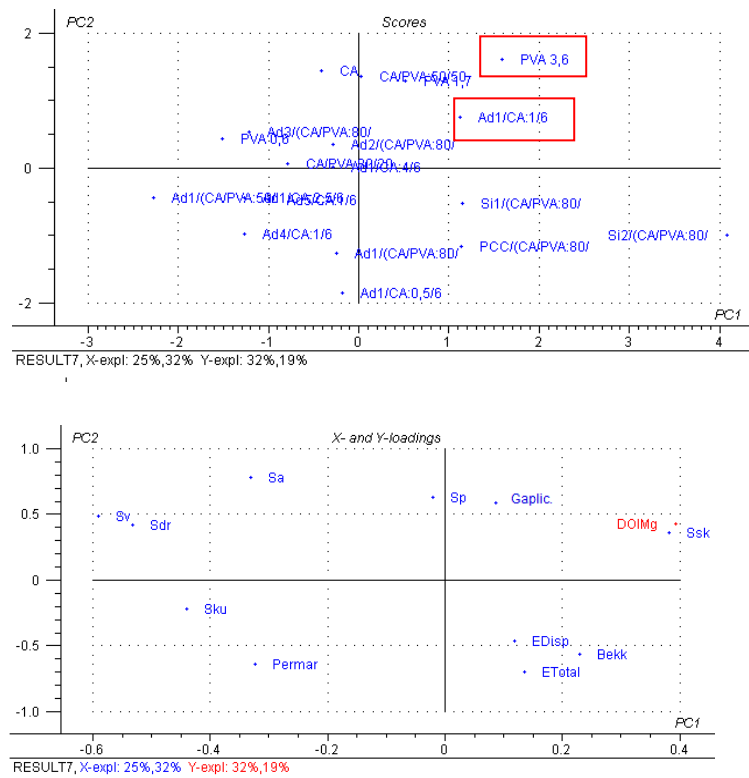


Figura 7.19 - Diagrama de PLS obtido para a densidade óptica de impressão do magenta e para as propriedades físicas e físico-químicas.

A realização da análise multivariável permitiu encontrar forte correlação entre a densidade óptica do magenta e as propriedades físicas e físico-químicas, obtendo-se um coeficiente de correlação de 0,93. Na Tabela 7.7 encontram-se os coeficientes das propriedades para o modelo obtido com a variável dependente densidade óptica de impressão do magenta.

Tabela 7.7 – Valores dos coeficientes das propriedades físicas e físico-químicas do modelo construído para a densidade óptica de impressão do magenta.

	Propriedades	Coefficiente
DOIMg =	Gaplic.	-5,13E-03
	Permar	-1,02E-02
	Bekk	5,96E-03
	ETotal	1,33E-03
	EDisp	9,39E-04
	Sa	0,17
	Sp	3,81E-02
	Sv	3,61E-02
	Ssk	2,27E-02
	Sku	-0,19
	Sdr	-1,24E-02

Aquando da análise de correlação dos *loadings* para o PCA referente aos parâmetros técnicos de qualidade de impressão, verificou-se que a densidade óptica do preto não deveria ser considerada na análise de componentes principais pelo facto de contribuir com menos de 50 % para a explicação da variabilidade do sistema. No entanto, a densidade óptica do preto é uma propriedade de impressão que necessita de ser otimizada. Nesse sentido, e pelo facto desta variável se encontrar próxima do limite da elipse menor, decidiu-se efectuar a análise multivariável PLS. Os resultados desta análise encontram-se na Figura 7.20. O nível de explicação encontrado para o PLS é de 63 % relativo às variáveis independentes e 39 % relativo à variável dependente, ou seja, 63 % da variabilidade em X explica 39 % da variabilidade em Y.

Analisando esta figura verifica-se que à semelhança do que acontece na densidade óptica da cor magenta, também a densidade óptica do preto apresenta uma

forte correlação positiva com a gramagem de formulação aplicada e o *Skewness*. Por outro lado é inversamente proporcional à permeabilidade ao ar e ao *Kurtosis*.

A análise do gráfico dos scores mostra que as amostras PVA 3,6 e Ad2/(CA/PVA:80/20)/1:6 possuem elevadas densidades ópticas de impressão do preto. Estas amostras possuem gramagens de formulação superior às restantes e apresentam os valores mais baixos de permeabilidade ao ar. Apesar da variável ETotal se encontrar no limite do quadrante, não permitindo efectuar uma correlação imediata, verifica-se que as amostras marcadas apresentam baixos valores de ETotal. Deste modo, um valor baixo de energia de superfície parece ter um efeito positivo na densidade de impressão do preto. Este resultado pode dever-se à menor absorção da tinta preta, permanecendo mais à superfície do papel. Esta fixação da tinta à superfície reflecte-se numa maior densidade óptica do preto. É de notar, que tal relação não se verificou quanto à densidade óptica do magenta. As tintas de cor possuem tensão superficial bastante inferior à tinta preta sendo absorvidas mais facilmente. Deste modo, uma energia de superfície inferior parece não ter um papel fundamental na absorção da tinta, isto é, não impede que as tintas de cor sejam absorvidas pelo papel.

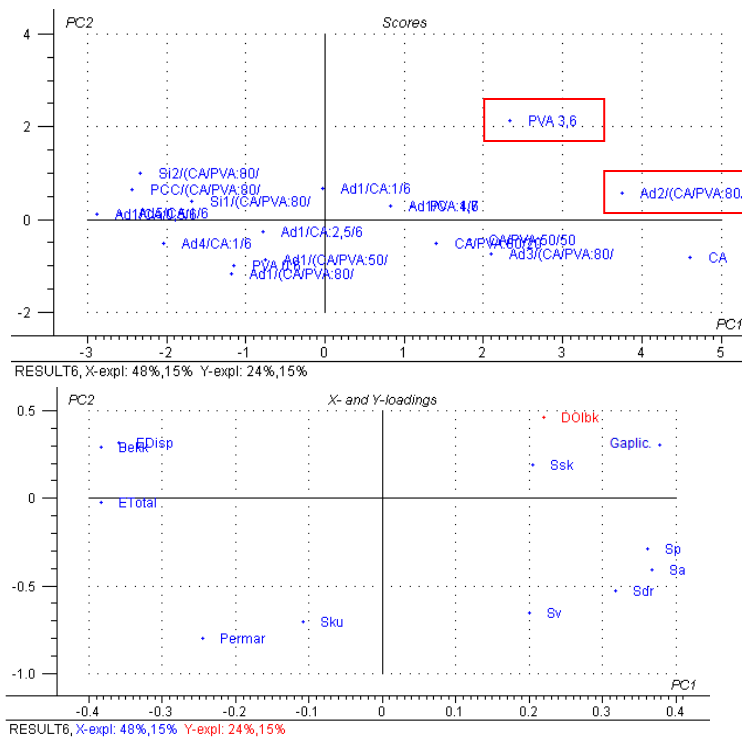


Figura 7.20 - Diagrama de PLS obtido para a densidade óptica de impressão do preto e para as propriedades físicas e físico-químicas.

O coeficiente de correlação obtido para a regressão de componentes principais relativamente à densidade óptica do preto foi de 0,77. Na Tabela 7.8 encontram-se os coeficientes das propriedades para o modelo obtido tendo como variável dependente a densidade de impressão do preto.

Tabela 7.8 – Valores dos coeficientes das propriedades físicas e físico-químicas do modelo construído para a densidade de impressão do preto.

	Propriedades	Coefficiente
DOI _{bk} =	Gaplic.	6,60E-03
	Permar	-6,33E-03
	Bekk	-8,37E-04
	ETotal	-1,37E-03
	EDisp	1,76E-03
	Sa	-4,95E-03
	Sp	-2,08E-04
	Sv	-7,93E-03
	Ssk	-2,47E-03
	Sku	-0,12
	Sdr	3,34E-03

A regressão multivariável PLS foi também aplicada às propriedades da linha. A Figura 7.21 mostra os diagramas obtidos para a análise da largura da linha preta. A explicação do PLS é dada pelo X em 68 %, enquanto Y contribui com 38 % da explicação, ou seja, 68 % da variabilidade das variáveis independentes explica 38 % da variabilidade da largura da linha preta. No diagrama dos *loadings* observa-se que a largura da linha preta horizontal e a energia de superfície se encontram no mesmo quadrante, logo são directamente relacionáveis. Isto significa que quanto maior for a energia de superfície maior será a largura da linha. Por outro lado, a largura da linha é inversamente correlacionável com os parâmetros Sa, Sv e Sdr, ou seja, quanto mais plana for a superfície sem a presença de picos ou vales, maior será o alargamento da linha. Comparando o gráfico dos *scores* com o gráfico dos *loadings* verifica-se que a amostra Si₂/(CA/PVA:80/20) se destaca das restantes pelo facto de apresentar elevada largura de linha. Esta amostra apresenta simultaneamente o maior valor de energia de superfície e os menores valores de Sa, Sv e Sdr, indicativos de uma

superfície mais plana. A combinação dos vários parâmetros resulta num elevado alargamento da linha preta horizontal para o papel tratado com sílica 2. Quanto maior é a energia de superfície de um papel, maior será a interacção entre a tinta e a sua superfície, isto é, a tendência da tinta penetrar na estrutura e / ou se espalhar à superfície é maior. Se o papel, além de apresentar elevada energia e possuir também uma superfície lisa, é favorecido o espalhamento da tinta na superfície.

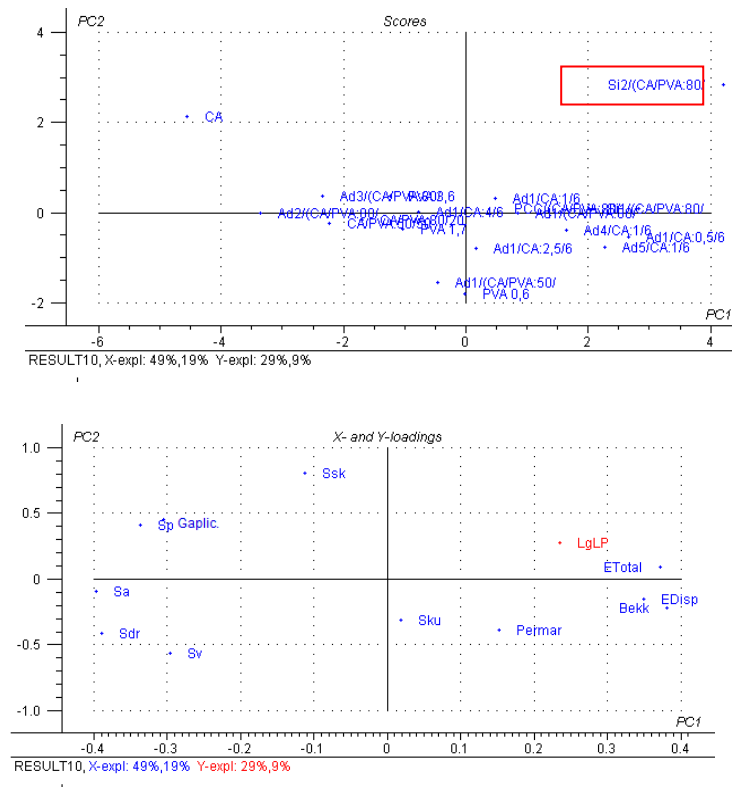


Figura 7.21 - Diagrama de PLS obtido para a largura da linha preta horizontal e para as propriedades físicas e físico-químicas.

Para a regressão de componentes principais relativos à largura da linha preta horizontal, obteve-se um coeficiente de correlação de 0,71. A Tabela 7.9 mostra os coeficientes de cada uma das variáveis independentes para o modelo obtido com a variável dependente largura da linha preta horizontal.

Tabela 7.9 – Valores dos coeficientes das propriedades físicas e físico-químicas do modelo construído para a largura da linha preta horizontal.

LgLP =	Propriedades	Coeficiente
	Gaplic.	-1,03
	Permar	0,47
	Bekk	0,37
	ETotal	0,56
	EDisp	0,28
	Sa	-19,27
	Sp	-2,74
	Sv	-4,19
	Ssk	-3,28E-02
	Sku	7,18E-02
	Sdr	-1,66

A análise da regressão multivariável PLS para o *raggedness* da linha preta horizontal (Figura 7.22) mostrou tendências semelhantes à análise PLS efectuada para a largura da linha. Apesar das semelhanças, a variável ETotal parece não ser tão determinante para esta propriedade como as variáveis físicas Sa, Sdr e Sv. O modelo obtido mostra que o *raggedness* da linha preta horizontal é tanto maior quanto mais plana é a superfície.

Da análise conjunta dos *scores* e dos *loadings* observa-se que a amostra Si2/(CA/PVA:80/20) apresenta valor de *raggedness* elevado.

O nível de explicação encontrado para este PLS corresponde a X: 68 %, Y: 34%.

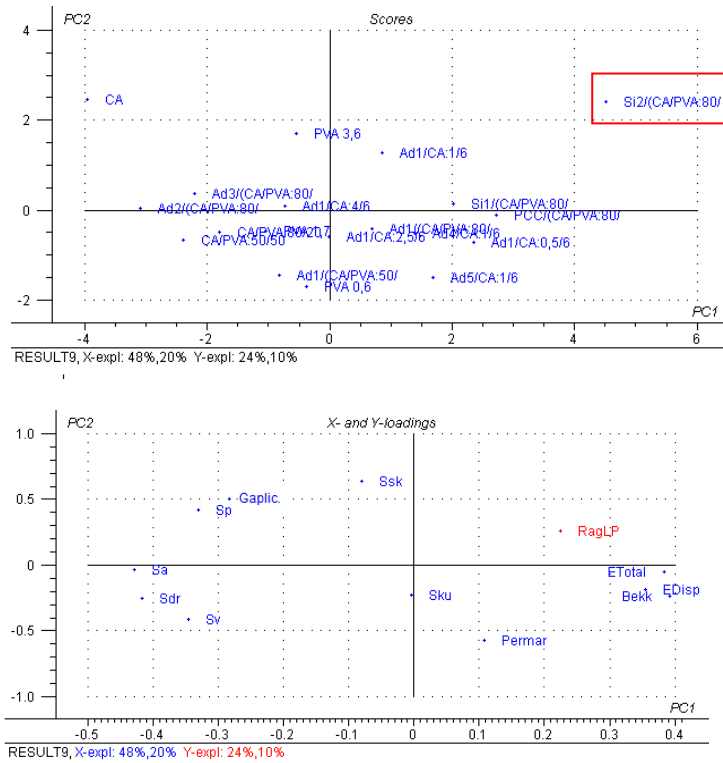


Figura 7.22 - Diagrama de PLS obtido para o *raggedness* da linha preta horizontal e para as propriedades físicas e físico-químicas.

O coeficiente de correlação encontrado na regressão de componentes principais relativamente à variável dependente *raggedness* foi de 0,75. Na Tabela 7.10 apresentam-se os coeficientes de cada uma das propriedades para o modelo obtido.

Tabela 7.10 – Valores dos coeficientes das propriedades físicas e físico-químicas do modelo construído para o *raggedness* da linha preta horizontal.

RagLP =	Propriedades	Coeficiente
	Gaplic.	0,17
	Permar	-0,37
	Bekk	2,51E-02
	ETotal	0,13
	EDisp	2,20E-02
	Sa	-3,41
	Sp	0,28
	Sv	-1,13
	Ssk	3,20
	Sku	1,89
	Sdr	-0,23

A variável *inter color bleed* foi eliminada da análise de componentes principais efectuada com os parâmetros técnicos de qualidade de impressão, pois esta explicava menos de 50 % da variabilidade do sistema. Apesar disso, e analogamente ao que aconteceu com a densidade óptica de impressão do preto, também esta propriedade é bastante importante em termos de qualidade de impressão, necessitando por isso ser optimizada. Nesse sentido, decidiu-se efectuar o PLS para esta variável, encontrando-se os diagramas resultantes da análise na Figura 7.23. Neste caso observou-se que 42 % da variabilidade das variáveis independentes explicam 55 % da variabilidade do *inter color bleed*.

Observando a Figura 7.23 verifica-se que, novamente a amostra Si2/(CA/PVA:80/20) se destaca das demais por apresentar elevado *inter color bleed*.

O ICB relaciona-se fortemente com Ssk de modo directo, isto é, quanto maior for a predominância de picos numa superfície plana maior será o *inter color bleed*. Por outro lado, este parâmetro técnico de qualidade de impressão é inversamente relacionável com Sku e em menor grau com Sv e Permar. Isto significa que uma superfície com ondulações suaves e com baixa permeabilidade originará elevado ICB. Provavelmente, a baixa permeabilidade mantém a tinta na superfície do papel e a presença de picos pouco pronunciados à superfície formam zonas de escoamento por onde esta pode fluir, aumentando o ICB.

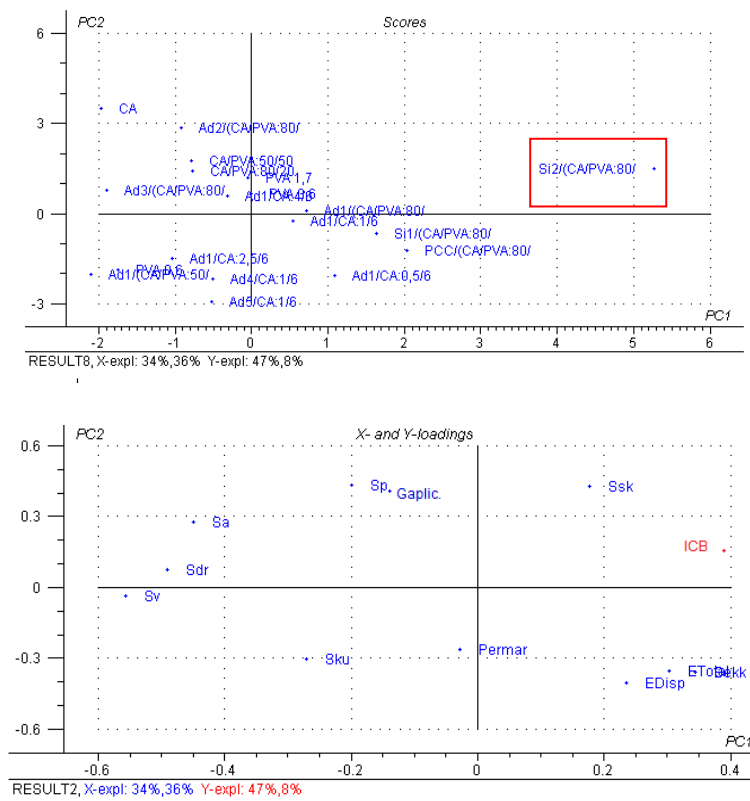


Figura 7.23 - Diagrama de PLS obtido para o *inter color bleed* e para as propriedades físicas e físico-químicas.

Obteve-se um coeficiente de correlação de 0,79 para a regressão de componentes principais relativa ao *inter color bleed*. Os coeficientes das propriedades para o modelo obtido são apresentados na Tabela 7.11.

Tabela 7.11 – Valores dos coeficientes das propriedades físicas e físico-químicas do modelo construído para o *inter color bleed*.

ICB =	Propriedades	Coeficiente
	Gaplic.	-0,10
	Permar	-2,20E-02
	Bekk	7,98E-02
	ETotal	7,85E-02
	EDisp	3,65E-03
	Sa	-5,44
	Sp	-0,11
	Sv	-2,21
	Ssk	10,66
	Sku	-15,91
	Sdr	-0,61

A análise de componentes principais permitiu diferenciar amostras relativamente a dois conjuntos de variáveis: as propriedades físicas / físico-químicas e os parâmetros técnicos de qualidade de impressão. Possibilitou também relacionar algumas propriedades dentro de cada um dos conjuntos. A regressão multivariável PLS, para além de permitir diferenciar as amostras, facultou a obtenção de um modelo que descreve o comportamento de uma variável dependente face às várias variáveis independentes, para o conjunto de papéis analisado.

CAPÍTULO 8

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Este trabalho teve como objectivo modificar a superfície do papel ao nível físico-químico e avaliar o seu desempenho na qualidade de impressão *inkjet*. A modificação da superfície do papel foi realizada através do processo de colagem superficial pela aplicação de formulações preparadas a partir de vários produtos químicos. Estes produtos podem ser divididos em três classes: colas, aditivos e pigmentos.

A primeira fase do trabalho consistiu em trabalhar as formulações conjugando os vários produtos em diferentes proporções e teores de sólidos. Esta fase inicial visou, essencialmente, fazer uma primeira triagem dos produtos utilizados em termos do seu efeito ao nível da capacidade de reprodução de cor, avaliada pelo valor da área *gamut*.

Após esta fase, as formulações que melhor desempenho apresentarem foram aplicadas numa revestidora piloto. Estas formulações podem ser divididas em 5 grupos distintos:

- Formulações constituídas apenas por cola (CA, PVA ou mistura de ambos em diferentes proporções);
- Formulações constituídas apenas por PVA em que se variou o teor de sólidos da formulação para possibilitar a aplicação de diferentes gramagens;
- Formulações constituídas por cola e diferentes aditivos (aditivo 1 – 5);
- Formulações compostas por cola e aditivo 1 em proporção variável (0,5 – 4 partes de aditivo 1 relativamente a 6 partes de cola);
- Formulações constituídas por cola e pigmentos (PCC, sílica 1 e sílica 2).

Os papéis colados com estas formulações foram caracterizados ao nível das suas propriedades estruturais, ópticas e de superfície. As propriedades avaliadas foram a gramagem aplicada, a permeabilidade ao ar, lisura Bekk, parâmetros de topografia de superfície, opacidade, brancura, energia de superfície e respectivas componentes polar e dispersiva.

As várias formulações aplicadas sobre o papel base permitiram obter diferentes gramagens de produto aplicado. As gramagens aplicadas variaram entre 0,6 e 3,6 g/m², registando-se um valor de gramagem próximo de 1,5 para a maioria das formulações. A quantidade de produto aplicado é, essencialmente, função do teor de sólidos e da viscosidade da formulação.

Relativamente à permeabilidade ao ar, os papéis produzidos apresentam valores muito baixos e próximos entre si, indicando uma estrutura muito fechada. Esta característica deve-se, fundamentalmente, ao papel base, o qual possui um valor de permeabilidade ao ar bastante baixo.

A caracterização dos papéis mostrou que a operação de colagem superficial diminui a lisura dos papéis, à excepção de quando é realizada com as formulações constituídas por pigmentos. A diminuição da lisura é função da gramagem aplicada, da viscosidade da formulação e das características de formação de filme dos vários produtos. A maior lisura, obtida pelas formulações com pigmentos, deve-se ao facto de as micropartículas preencherem as irregularidades da superfície do papel. Estes resultados são válidos, tanto para a lisura obtida pelo método Bekk, como pelos parâmetros de topografia de superfície. Apesar das variações de lisura encontradas, estas são relativamente pequenas.

A perfilometria óptica permitiu obter um conjunto de parâmetros de rugosidade que descrevem a topografia da superfície dos vários papéis. Os resultados obtidos para os diferentes parâmetros mostraram que a topografia das várias amostras não diferem significativamente entre si. Apesar disso, verificou-se que a formulação constituída por sílica 2 origina a superfície mais lisa. Todos os papéis têm picos e vales normalmente distribuídos, e o perfil de rugosidade, apesar de ser simétrico relativamente ao plano médio, mostra uma ligeira predominância de vales.

Quanto às propriedades ópticas (opacidade e brancura), os papéis são bastante semelhantes, sendo estas propriedades determinadas, fundamentalmente, pelo papel base devido à baixa gramagem de formulação aplicada. No entanto, em relação à brancura, as ligeiras diferenças obtidas são devidas à quantidade de luz

absorvida pelos diferentes produtos aplicados. Todos os papéis produzidos satisfazem os valores de opacidade e brancura normalizados para os papéis de impressão, isto é apresentam opacidade superior a 90 % e os valores de brancura situam-se na gama 70 a 95 %. Deve salientar-se, o facto das medições de brancura terem sido realizadas sem componente UV, caso contrário, os valores obtidos seriam ainda superiores.

A caracterização dos papéis ao nível da físico-química da superfície mostrou que as várias formulações aplicadas originam energias de superfície e componentes polar e dispersiva bastante distintas. A colagem superficial com calda de amido origina uma componente polar significativa, verificando-se uma diminuição desta à medida que aumenta a proporção de PVA na mistura de colas, obtendo-se um papel completamente apolar quando a formulação é constituída apenas por PVA. Dos vários aditivos testados, os aditivos 1, 3 e 4 resultam em papéis com componente polar significativa, enquanto que os aditivos 2 e 5 originam papéis apolares. Por outro lado, a energia de superfície total é também bastante diferente, correspondendo o valor inferior ao papel tratado com o aditivo 2 e o valor superior ao aditivo 5. Relativamente aos papéis tratados com as formulações constituídas por pigmentos, apresentam elevada energia de superfície, distinguindo-se a amostra Si2/(CA/PVA:80/20) por possuir o valor de energia de superfície superior relativamente a todos os papéis produzidos e uma elevada componente polar.

Após a caracterização dos parâmetros físicos e físico-químicos que contribuem para a imprimabilidade, os papéis produzidos foram impressos na impressora HP Deskjet F370. Seguidamente foram avaliados os parâmetros técnicos de qualidade de impressão a diferentes níveis:

- Capacidade de reprodução de cor: área *gamut* e densidades ópticas de impressão do preto e das cores ciano, magenta e amarelo;
- Qualidade de impressão das linhas: largura, *blur*, *raggedness* e *inter color bleed*;
- Qualidade de impressão dos pontos: ganho e circularidade dos pontos preto e magenta.

Dos ensaios realizados verificou-se que a colagem superficial com PVA tem efeito positivo na área *gamut* e na densidade óptica das cores e do preto. Dos aditivos testados, a formulação constituída pelo aditivo 2 salientou-se das demais, por

ocasionar baixa área *gamut*, mas elevada densidade óptica de impressão do preto. Por outro lado, a formulação constituída pelo aditivo 1 destaca-se das restantes por originar capacidade de reprodução de cor superior, quer em termos de área *gamut*, quer nas densidades de impressão do preto e das cores. Estas diferenças entre os aditivos são essencialmente determinadas pela carga iónica do aditivo. Os aditivos catiónicos originam área *gamut* superior ao aditivo com carácter anfotérico (aditivo 2). Quanto à incorporação de pigmentos nas formulações, o PCC e a sílica 1 têm efeito negativo na reprodução da cor, enquanto a sílica 2 origina papéis com elevada área *gamut* e densidades de impressão das cores. O comportamento distinto entre as sílicas deve-se à maior cobertura da superfície do papel pela sílica 2, comparativamente ao papel tratado com a sílica 1.

Como referência, nos ensaios relativos aos parâmetros técnicos de qualidade de impressão foi utilizado um papel comercial. A operação de colagem superficial com cada uma das formulações aplicada permitiu melhorar a área *gamut* e a densidade óptica de impressão do preto, comparativamente ao papel comercial.

Ao nível da qualidade de impressão das linhas, verificou-se que não existem tendências claras para o grupo de papéis em que se variou a constituição da cola e nos papéis com diferentes gramagens de PVA. Os vários aditivos testados originam resultados de qualidade de linha variáveis, apesar de, no estudo realizado com diferentes proporções de aditivo 1, se ter verificado que o aumento deste tem efeito positivo sobre a largura, o *blur* e o *raggedness*. A introdução de pigmentos na superfície do papel origina pior qualidade de linha. Para o *inter color bleed* não existem tendências claras, obtendo-se para a amostra Si2/(CA/PVA:80/20) o pior resultado para este parâmetro.

Quanto à qualidade de impressão dos pontos verificou-se que o ganho do ponto preto é superior ao ganho do ponto magenta. Os papéis Ad2/(CA/PVA:80/20):1/6; PVA 0,6 e Ad1/CA:4/6 são os únicos papéis produzidos que apresentam menor ganho que o papel comercial. Os valores de ganho dos pontos magenta são bastante baixos e semelhantes ao obtido para o papel comercial. Em relação à circularidade, esta, ou é semelhante entre os pontos, ou então é pior para o ponto magenta face ao ponto preto.

Um papel deve apresentar simultaneamente boa capacidade de reprodução de cor (área *gamut*) e elevada qualidade de impressão de linhas e pontos. Em termos gerais pode afirmar-se que os papéis que melhor cumprem estes requisitos são os produzidos com as formulações que contém o aditivo 1 e os tratados apenas com PVA mesmo com baixa gramagem.

No final deste trabalho recorreu-se à análise de componentes principais e à regressão multivariável, com os objectivos de identificar padrões e tendências entre amostras e entre variáveis, assim como, quantificar a relação entre dois conjuntos de variáveis de modo a obter um modelo.

O PCA relativo às propriedades físicas e físico-químicas permitiu distinguir as amostras CA, Ad2/(CA/PVA:80/20):1/6, PVA 3,6 e Si2/(CA/PVA:80/20) como tendo propriedades distintas das restantes. Por outro lado, conclui-se que quanto maior é a gramagem de formulação aplicada, menor é a permeabilidade ao ar. Por exemplo, as amostras PVA 3,6 e Ad2/(CA/PVA:80/20)/1:6 possuem elevada gramagem de cola e baixa permeabilidade ao ar. Verificou-se, quer pela análise da lisura Bekk quer pelos parâmetros de topografia de superfície Sa e Sdr, que a amostra Si2/(CA/PVA:80/20) se distingue das demais por ser a mais lisa.

O PCA relativo aos parâmetros técnicos de qualidade de impressão permitiu verificar que as amostras CA e Ad2/(CA/PVA:80/20)/1:6 apresentam baixa área *gamut* e baixa densidade óptica de impressão das cores. Em contrapartida, as amostras PVA 1,7; PVA 3,6 e Si2/(CA/PVA:80/20), possuem elevada área *gamut* e densidades ópticas de impressão das cores.

No que respeita às correlações, verificou-se que a área *gamut* se relaciona fracamente com os parâmetros físicos e físico-químicos, indicando que, provavelmente, a carga catiónica presente em alguns papéis tem grande importância para esta propriedade, não permitindo encontrar fortes correlações com outras propriedades.

A densidade de impressão do magenta é determinada essencialmente pela estrutura do revestimento. Um valor menor de permeabilidade ao ar e uma superfície constituída principalmente por picos não muito pronunciados têm efeito positivo sobre a densidade de impressão do magenta. As amostras PVA 3,6 e Ad1/CA:1/6 destacam-se no diagrama dos *scores* por apresentarem elevada densidade óptica de impressão do magenta.

Relativamente à densidade óptica de impressão do preto, os melhores resultados obtidos correspondem às amostras PVA 3,6 e Ad2/(CA/PVA:80/20)/1:6. Esta propriedade varia inversamente com a permeabilidade ao ar e com a energia de superfície. Deste modo, a densidade de impressão do preto é tanto melhor quanto mais baixa for a permeabilidade ao ar e a energia de superfície.

Quanto às relações encontradas para a qualidade da linha (largura e *raggedness*) verificou-se que quanto mais elevada for a energia de superfície e quanto mais lisa for a superfície do papel, pior será a qualidade da linha. A amostra Si2/(CA/PVA:80/20) combina estas duas propriedades, destacando-se das demais amostras pela maior largura e maior *raggedness*.

Tendo em conta o trabalho experimental desenvolvido e os resultados obtidos, considera-se que foram atingidos os objectivos inicialmente propostos. A operação de colagem superficial com as diferentes formulações elaboradas, permitiu produzir papéis especialmente aptos para a impressão *inkjet*, nomeadamente ao nível da capacidade de reprodução de cor.

Os resultados alcançados com este trabalho podem servir de base a novos projectos, nomeadamente no que respeita à elaboração de formulações construídas a partir do amido simples sem qualquer agente incorporado inicialmente. A formulação base utilizada neste trabalho consistiu na calda de amido a qual possuía, entre outros aditivos, branqueador óptico. O objectivo de começar a estruturação das formulações a partir do amido seria o de otimizar as formulações em termos de aditivos adicionados, nomeadamente agentes de colagem superficial, agentes de fixação de cor e branqueador óptico.

Outro aspecto importante a ter em conta resulta do facto dos resultados obtidos serem função do papel base. Deste modo, uma via alternativa para a melhoria da qualidade de impressão *inkjet* consiste na optimização do papel base, principalmente ao nível da colagem interna para posterior colagem superficial.

Este trabalho poderá ter bastante utilidade para a indústria de papel, pois envolveu a aplicação e avaliação de vários produtos comerciais com bons resultados em termos de qualidade de impressão *inkjet*. Por outro lado, o *know-how* obtido com este trabalho poderá ser bastante útil em novas investigações.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Roberts, J. C., "The chemistry of paper", RSC Paperbacks, UK (1996).
- (2) Tiberg, F.; Daicic, J. e Fröberg, J., "Surface Chemistry of Paper" em "Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry", ed. Krister Holmberg, Cap. 7, Vol. 1, John Wiley & Sons, Ltd., pp.123-173 (2001).
- (3) Breda, J. P. M. D., "Estudo do Efeito da Composição da Mistura Fibrosa na Qualidade de Impressão com Jacto de Tinta", Tese de Mestrado em Engenharia dos Processos de Produção de Pasta para Papel, Universidade da Beira Interior, Covilhã (2001).
- (4) Ryu, R. Y.; Gilbert, R. D. e Khan, S. A., "Influence of cationic additives on the rheological, optical, and printing properties of ink-jet coatings", TAPPI J. 82 (11), 128-134 (1999).
- (5) Batista, R. M. F., "Corantes azo para impressão a jacto de tinta com boa solidez à água", Tese de Mestrado em Química, Universidade do Minho (2005).
- (6) Henrysson, M., "Experimental study on cost effective inkjet coating pigments", Projecto em tecnologia de artes gráficas, University of Högskolan Dalarna, Falun, Suécia (2005).
- (7) Oittinen, P. e Saarela, H., "Printing" em "Papermaking Science and technology", ed. Joan Gullichsen e Hannu Paulapuro, Book 13, TAPPI PRESS, Finlândia (1998).
- (8) Svanholm, E., "Printability and ink-coating interactions in inkjet printing", Tese de Doutorado, Karlstad University, Karlstad, Suécia (2007).
- (9) Jürgens, M. C., "Preservation of Ink Jet Hardcopies", Projecto Capstone, Rochester Institute of Technology, Rochester, N. Y. (1999).
- (10) Xu, R.; Fleming, P. D. e Pekarovicova, A., "The Effect of Ink Jet Paper Roughness on Print Gloss", J. Imag. Sci. Technol. 49 (6), 660-666 (2005).
- (11) Fardim, P., "Paper and Surface Chemistry – Part II: Coating and Printability", TAPPI J. 1 (7), 1-13 (2002).

- (12) Lee, H. K. e Joyce, M. K., "Production of a single coated glossy inkjet paper using conventional coating and calendering methods", em Proc. TAPPI 2002 Coating Conference, TAPPI PRESS, Atlanta, pp. 613-618 (2002).
- (13) Lee, H. – K.; Joyce, M. K.; Fleming, P. D. e Cawthorne, J. E., "Influence of silica and alumina oxide on coating structure and print quality of ink-jet papers", TAPPI J. 4 (2) 11-16, (2005).
- (14) Sangl, R. e Weigl, J., "On the interaction between substrate and printing ink for ink-jet printing", Tappi Printing and Graphic Arts Conference, Savannah, pp. 1-11 (2000).
- (15) Vogt, B., "Stability Issues and Test Methods for Ink Jet Materials", Tese de Mestrado, Departamento de Engenharia da Imagem, University of Applied Science, Cologne (2001).
- (16) Garrett, P. D. e Lee, K. I., "Characterization of polymers for paper surface sizing using contact angle methods", TAPPI J. 81 (4), 198-203 (1998).
- (17) Hladnik, A. e Muck, T., "Characterization of pigments in coating formulations for high-end ink-jet papers", Dyes and Pigments, 54, 253-263 (2002).
- (18) Rättö, P.; Hornatowska, J. e Rigdahl, M., "Effect of high-temperature and soft-nip calendering on the density of paper", Nord. Pulp Paper Res. J. 16 (3), 172-177 (2001).
- (19) Schuman, T.; Wikström M. e Rigdahl, M., "The effect of hot calendaring of the substrate on the barrier properties of poly(vinyl alcohol)-coated papers", Nord. Pulp Paper Res. J. 18 (1), 81-89 (2003).
- (20) Boylan, J. B., "Using polyvinyl alcohol in ink-jet printing paper", TAPPI J. 80 (1), 68-70 (1997).
- (21) Zhmud B., "Dynamic Aspects of Ink-Paper Interactions in Relation to Inkjet Printing", em "Ink on Paper", Proc. Pira International Printing Conference, Paper 4, Bruxelas, Bélgica (2003).
- (22) Rasmusso, A.; Chovancova, V.; Fleming, P. D. e Pekarovicova, A., "Light Fastness of Pigment-based and Dye-based Inkjet Inks", em Proc. 57th TAGA Annual Technical Conference, Toronto, Orlando, pp. 43-53 (2005).

- (23) Vikman, K. e Vuorinen T., "Light fastness of ink jet prints on modified conventional coatings", Nord. Pulp Paper Res. J. 19 (4), 481- 488 (2004).
- (24) Hartus, T., "Adsorption and Desorption Behavior of Ink Jet Dye on Paper", Graphic Arts in Finland, 27 (3), Graphic Industry Research Foundation, Espoo, 3-9 (1998).
- (25) Leão, A. C., "Gerenciamento de cores para imagens digitais", Tese de Mestrado em Artes Visuais da Escola de Belas Artes, Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil (2005).
- (26) Donigian, D. W.; Wernett, P. C.; mC Fadden, M. G. e Mc Kay, J. J., "Ink-jet dye fixation and coating pigments", TAPPI J. 82 (8), 175-182 (1999).
- (27) Klass, C. P., "New modified natural zeolite", Paper 360º, (Agosto), 24-26 (2007).
- (28) Lee, H.-K.; Joyce, M. K. e Fleming, P. D., "Influence of Pigment Particle Size and Pigment Ratio on Printability of Glossy Ink Jet Paper Coatings", J. Imag. Sci. Technol. 49 (1), 54-60 (2005).
- (29) Koskela, J. P. e Hormi, O. E. O., "Improving the printability of paper with long-chain quaternaries", Appita J. 56 (4), 296-300 (2003).
- (30) Scott, W. E., "Principles of Wet End Chemistry", TAPPI PRESS, Atlanta, U. S. A. (1996).
- (31) Maurer, H. W. e Kearney, R. L., "Opportunities and Challenges for Starch in the Paper Industry", Starch, 50, 396-402 (1998).
- (32) Malla, P. B. e Devisett, S., "Novel Kaolin Pigment for High Solids Ink Jet Coating", PITA Coating Conference, Bradford, UK, pp. 1-19 (2005).
- (33) Rooks, A., "New technology for new markets", Solutions!, (Julho), 28-30 (2004).
- (34) Rahman L., "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 (2003).
- (35) Heikkilä, L.; Tommeras, A.; Engels, T. e Knudsen, E., "Coating additives" em "Papermaking Science and Technology: Pigment coating and surface sizing of paper", ed. Joan Gullichesen e Hannu Paulapuro, Cap. 20, Book 11, TAPPI PRESS, Finlândia, pp. 289-303 (2000).

- (36) Gunning, J. R. e Hagemeyer, R. W., "Pigment coating" em "Pulp and paper manufacture: Coating, converting, and specialty processes", ed. Michael Kouris, Cap. I, Vol. 8, TAPPI/CPPA, Atlanta, pp. 3-75 (2000).
- (37) Cho, B.-U. e Garnier G., "Effect of the paper structure and composition on the surface sizing pick-up", TAPPI J. 83 (2), 1-18 (2000).
- (38) Moutinho, I. M. T.; Ferreira, P. J. T. e Figueiredo, M. L., "Impact of Surface Sizing on Inkjet Printing Quality", Ind. Eng. Chem. Res. 46, 6183-6188 (2007).
- (39) Andersson, C. e Järnström, L., "Distribution of starch and hydrophobic sizing agents", em Proc. 5th International Paper and Coating Chemistry Symposium, Montreal, Canadá, pp. 1-6 (2003).
- (40) Klass, C. P., "Trends and developments in size press technology", Tappi J. 69-75 (1990).
- (41) Lee, H. L.; Shin, J. Y.; Koh, C.-H.; Ryu, H.; Lee, D. -J. e Sohn, C., "Surface sizing with cationic starch: its effect on paper quality and papermaking process", TAPPI J. 1 (1), 34-40 (2002).
- (42) Lipponen, J.; Grön, J.; Bruun, S.-E., e Laine, T., "Surface Sizing with Starch Solutions at Solids Contents up to 18%", J. Pulp Paper Sci. 30 (3), 82-90 (2004).
- (43) Batten Jr, G. L., "The effects of SMA surface sizes on paper end-uses properties", Tappi J. 78 (1), 142-146, (1995).
- (44) Turunen, R., "Pigmenting and soft calendaring of printing papers", Tappi J. 76 (12), 87-92 (1993).
- (45) Bailey, D. F. e Bown, R., "A European view of the use of pigments at the size press", Tappi J. 131-136 (1990).
- (46) Solutions!, "Nano chemistry and the power of "Z" give printers and edge", Solutions!, (Dezembro), 43-45 (2005).
- (47) Lehtinen, E., "Coating binders - general" em "Papermaking Science and Technology: Pigment coating and surface sizing of paper", ed. Joan Gullichsen e Hannu Paulapuro, Cap. 13, Book 11, TAPPI PRESS, Finlândia, pp. 189-195 (2000).

- (48) Huggenberger, L.; Arnold, M. e Köster, H. -H., "Ground calcium carbonate" em "Papermaking Science and Technology: Pigment coating and surface sizing of paper", ed. Joan Gullichsen e Hannu Paulapuro, Cap. 6, Book 11, TAPPI PRESS, Finlândia, pp. 95-105 (2000).
- (49) Bruun, S.-E., "Starch" em "Papermaking Science and Technology: Pigment coating and surface sizing of paper", ed. Joan Gullichsen e Hannu Paulapuro, Cap. 16, Book 11, TAPPI PRESS, Finlândia, pp. 241-250 (2000).
- (50) Järnström, L.; Lason, L. e Rigdahl, M., "Modified starches in coating colours", Nord. Pulp Paper Res. J. 3, 183-189 (1995).
- (51) Jonhed, A. e Järnström, L., "Phase and Gelation Behavior of 2-Hydroxy-3-(N,N-dimethyl-N-dodecylammonium)propyloxy starches", Starch, 55, 569-575 (2003).
- (52) Ramos, A. M. M., "Estudo da contribuição do revestimento nas propriedades dos papéis revestidos", Tese de Doutorado em Engenharia do Papel, Universidade da Beira Interior, Covilhã (2001).
- (53) Lee, D. I., "Latex" em "Papermaking Science and Technology: Pigment coating and surface sizing of paper", ed. Joan Gullichsen e Hannu Paulapuro, Cap. 14, Book 11, TAPPI PRESS, Finlândia, pp. 197-217 (2000).
- (54) Hentzchel, P., "Polyvinyl alcohol" em "Papermaking Science and Technology: Pigment coating and surface sizing of paper", ed. Joan Gullichsen e Hannu Paulapuro, Cap. 19, Book 11, TAPPI PRESS, Finlândia, pp. 277-287 (2000).
- (55) Sreekumar, J., Sain, M. e Farnood, R., "Influence of styrene maleic anhydride imide on ink-jet print quality and coating structure", Nord. Pulp Paper Res. J. 22 (3), 307-313 (2007).
- (56) Lehtinen E., "Coating pigments - general" em "Papermaking Science and Technology: Pigment coating and surface sizing of paper", ed. Joan Gullichsen e Hannu Paulapuro, Cap. 4, Book 11, TAPPI PRESS, Finlândia, pp. 61-67 (2000).
- (57) Drage, G. e Tamms, O., "Kaolin" em "Papermaking Science and Technology: Pigment coating and surface sizing of paper", ed. Joan Gullichsen e Hannu Paulapuro, Cap. 5, Book 11, TAPPI PRESS, Finlândia, pp. 69-92 (2000).

- (58) Impola, O., "Precipitated calcium carbonate – PCC" em "Papermaking Science and Technology: Pigment coating and surface sizing of paper", ed. Joan Gullichsen e Hannu Paulapuro, Cap. 9, Book 11, TAPPI PRESS, Finlândia, pp. 141-151 (2000).
- (59) Lehtinen E., "Introduction to pigment coating of paper" em "Papermaking Science and Technology: Pigment coating and surface sizing of paper", ed. Joan Gullichsen e Hannu Paulapuro, Cap. 1, Book 11, TAPPI PRESS, Finlândia, pp. 14-27 (2000).
- (60) Larsson, M.; Vidal, D.; Engström, G. e Zou, X., "Paper coating properties as affected by pigment bleeding and calendering", TAPPI J. 6 (8), 16-22, (2007).
- (61) Al-Turaif, H., "The effect of pigment blends on the surface structure and chemistry of pigmented latex coatings", TAPPI J. 5 (8), 24-30, (2006).
- (62) Superka, A. e Janson, J. A., "Defining Image Quality", IS&T NIP16: 2000 International Conference on Digital Printing Technologies, pp. 239-241 (2000).
- (63) Järnström, L.; Wikström, M. e Rigdahl, M., "Porous mineral particles as coating pigments", Nord Pulp Paper Res. J. 15 (2), 88-97 (2000).
- (64) Ferreira, P.; Santos, N.; Oliveira, P. e Velho J., "A influência das formulações de revestimento na qualidade de impressão de papéis para jacto de tinta", O Papel/Tecnicelpa, Ano VII (2), 11-18 (2007).
- (65) Boisvert, J.-P. e Guyard, A., "Influence of structural properties of nanoporous sílica-polymer materials on ink absorption", Nord. Pulp Paper Res. J. 18 (2), 210-216 (2003).
- (66) Wallström, A. e Järnström, L., "The influence of thickeners on coating surface structure: pair distribution analysis and correlations to structure porosity", TAPPI J. 6 (10), 4-11 (2007).
- (67) Al-Turaif, H. e Bousfield, D. W., "The influence of substrate absorbency on coating surface energy", Prog. Org. Coat. 49, 62-68 (2004).
- (68) Al-Turaif, H.; Bousfield, D. W. e LePoutre, P., "The influence of substrate absorbency on coating surface chemistry", Prog. Org. Coat. 44, 307-315 (2002).
- (69) Rebros, M.; Fleming P. D. e Joyce, M. K., "UV-Inks Substrates and Wetting", em Proc. 2006 TAPPI Coating & Graphic Arts Conference, 4, pp. 24-27, Atlanta (2006).

- (70) Suontausta, O., "End-use properties of printing papers" em "Papermaking Science and Technology: Pulp and Paper Testing", ed. Joan Gullichsen e Hannu Paulapuro, Cap. 9, Book 17, TAPPI PRESS, Finlândia, pp. 183-215 (1999).
- (71) Tappi Test Methods 1992-1993, Tappi, Atlanta, Georgia (1992).
- (72) Angélico, D.; Reis, M.; Costa, R.; Saraiva, P. e Ataíde, J., "Profilometry: a technique to characterize paper surface", XIX Encontro Nacional Tecnicelpa, Tomar, Portugal (2005).
- (73) Leskelä, M., "Optical properties" em "Papermaking Science and Technology: Paper Physics", ed. Joan Gullichsen e Hannu Paulapuro, Cap. 4, Book 16, TAPPI PRESS, Finlândia, pp. 117-137 (1998).
- (74) Pauler, N., "Paper Optics", ed. AB Lorentzen & Wettre, Suécia (1998).
- (75) Dataphysics, "Interfacial Chemistry", Documentação do Seminário "Química-física de superfícies", Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, Coimbra (2004).
- (76) Grundke, K. em "Handbook of applied surface and colloid chemistry", ed. Krister Holmberg, Cap. 7, Vol. 2, John Wiley & Sons, Ltd., pp. 119-142 (2001).
- (77) Wägberg, L. e Westerling, C., "Spreading of droplets of different liquids on specially structured papers", Nord. Pulp Paper Res. J. 15 (5), 598-606 (2000).
- (78) Adão, M. H. V. C.; Saramago, B. J. V. e Fernandes, A. C., "Estimation of the Surface Properties of Styrene-Acrylonitrile Random Copolymers from Contact Angle Measurements", J. Coll. Interface Sci., 217, 94-106 (1999).
- (79) Rankl, M.; Laib, S. e Seeger S. "Surface tension properties of surface-coatings for application in biodiagnostics determined by contact angle measurements", Colloids Surf. B 30, 177-186 (2003).
- (80) Michalski, M. -C.; Hardy, J. e Saramago, B. J. V., "On the surface free energy of PVC/EVA Polymer Blends: Comparison of Different Calculation Methods", J. Coll. Interface Sci., 208, 319-328 (1998).
- (81) Kannangara, D.; Zhang, H. e Shen, W., "Liquid-paper interactions during liquid drop impact and recoil on paper surfaces", Colloids Surf. A 280, 203-215 (2006).

- (82) Fleming, P. D.; Cawthorne, J. E.; Mehta, F.; Halwawala, S. e Joyce, M. K., "Interpretation of Dot Fidelity of Ink Jet Dots Based on Image Analysis", *J. Imag. Sci. Technol.* 47 (5), 394-399 (2003).
- (83) Kowalczyk, G. E. e Trksak, R. M., "Image analysis of ink-jet quality for multi use office paper", *TAPPI J.* 81 (10), 181-190 (1998).
- (84) Sousa, A. P. M.; Amaral, J. L.; Oliveira, N. J.; Torre, C.; Evtuguin, D.; Ferreira, P.; Campos, M.; Moutinho, I.; Ramos, A. M.; Sousa, S.; Simões, R.; Velho, J. L. e Santos, N., "Estudo da interacção tinta-papel em impressão inkjet", XX Encontro Nacional Tecnicelpa, Tomar, Portugal (2007).
- (85) Aspler, J. S., "Testing and Predicting Print Quality" em "Pulp and Paper Manufacture: Mill Control & Control Systems: Quality & Testing, Environmental, Corrosion, Electrical", ed. M. Kouris, 3ª edição, Cap. VII, Vol. 9, TAPPI, Montreal, pp. 192-212 (1992).
- (86) Grön, J. e Rantanen, R., "Surface sizing and film coating" em "Papermaking Science and Technology: Pigment Coating and Surface Sizing of Paper", ed. Joan Gullichsen e Hannu Paulapuro, Cap. 25, Book 11, TAPPI PRESS, Finlândia, pp. 183-215 (2000).
- (87) <http://www.mathisag.com/en/home.html>, Julho2008.
- (88) Altman, J. H., "Densitometry Measurement" em "Measurement, Instrumentation and Sensor Handbook: Optical Variables Measurement", ed. John G. Webster, Cap 57, CRC Press LLC, Springer e IEEE Press, Pittsford, New York (1999).
- (89) Personal IAS User's Guide, Quality Engineering Associates, Inc. (2003).
- (90) Chan, L. W.; Ong, K. T. e Heng, P. W. S., "Novel Film Modifiers to Alter the Physical Properties of Composite Ethylcellulose Films", *Pharm. Res.* 22 (3), 476-489 (2005).
- (91) Holysz, L., "The effect of thermal treatment of silica gel on its surface free energy components", *Colloids Surf. A*, 134, 321-329 (1998).
- (92) Li, H.; Costil, S.; Barnier, V.; Oltra, R.; Heintz, O. e Coddet, C., "Surface modifications induced by nanosecond pulsed Nd:YAG laser irradiation of metallic substrates", *Surf. Coat. Technol.* 201, 1383-1392 (2004).

- (93) Cohen, D. K., "Glossary of Surface Texture Parameters", Michigan Metrology, LLC, USA.
- (94) Gadelmawla, E. S.; Koura, M. M.; Maksoud, T. M. A.; Elewa I. M. e Soliman H. H., "Roughness parameters", Journal of Materials Processing Technology, 123, 133-145 (2002).
- (95) Eriksson, L.; Johansson, E.; Keettneh-Wold, N.; Trygg, J.; Wikstöm, C. e Wold, S., "Multi- and Megavariate Data Analysis – Part I: Basic Principles and Applications", 2ª edição, Cap. 3, Umetrics Academy, Umea, Suécia (2001).
- (96) Sousa, G. "Análise Estatística Multivariável - Software Unscrambler® 9.5", Documentação de formação, RAIZ, Aveiro (2006).

ANEXOS

ANEXO I

TOPOGRAFIA DE SUPERFÍCIE

A topografia da superfície dos vários papéis produzidos foi avaliada utilizando o perfilómetro óptico AltiSurf[®] 500, cujo princípio de funcionamento está esquematicamente representado na Figura I.1. Um feixe luminoso originário de uma lâmpada de halogéneo (luz branca policromática) é decomposto em comprimentos de onda monocromáticos pela lente objectiva com forte aberração cromática⁹². Esta lente produz um efeito semelhante ao observado quando um prisma é atravessado por luz branca, isto é, a luz ao atravessar o prisma decompõe-se num feixe luminoso de várias cores.

Quando o feixe de luz incide sobre a superfície da amostra, apenas um comprimento de onda (λ_m) é focado e passa através do filtro espacial. O detector transforma o sinal luminoso num sinal eléctrico registado por um computador. O comprimento de onda central desta luz monocromática corresponde à altura exacta do ponto medido. A topografia da superfície 3D da área analisada pode ser reconstruída por regulação electromecânica da amostra na direcção (X,Y). Esta técnica permite determinar o perfil da superfície com uma resolução de 10 nm para as medições de altura e uma resolução espacial de 0,5 μm (direcção X-Y)⁹².

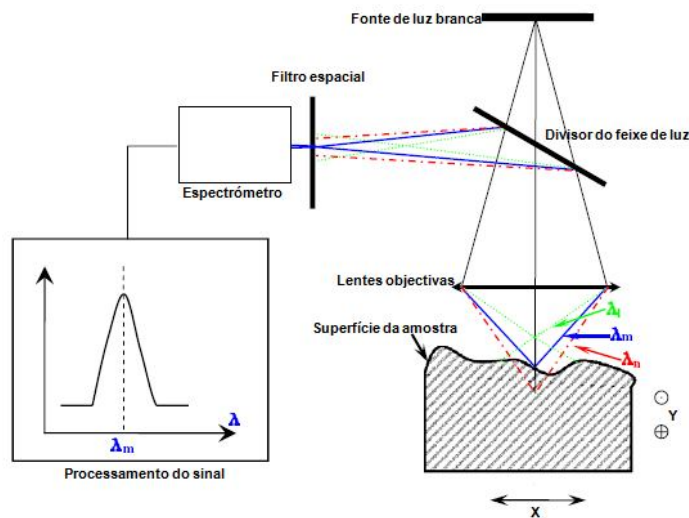


Figura I.1 – Representação esquemática do perfilómetro óptico AltiSurf 500⁹².

Os dados adquiridos são objecto de um tratamento informático (utilizando o programa PaperMap 4.0) obtendo-se um gráfico Pseudo Colour com a superfície final, uma curva de distribuição de alturas Abbott-Firestone (Figura I.2) e uma lista de parâmetros que permitem caracterizar o estado da superfície.

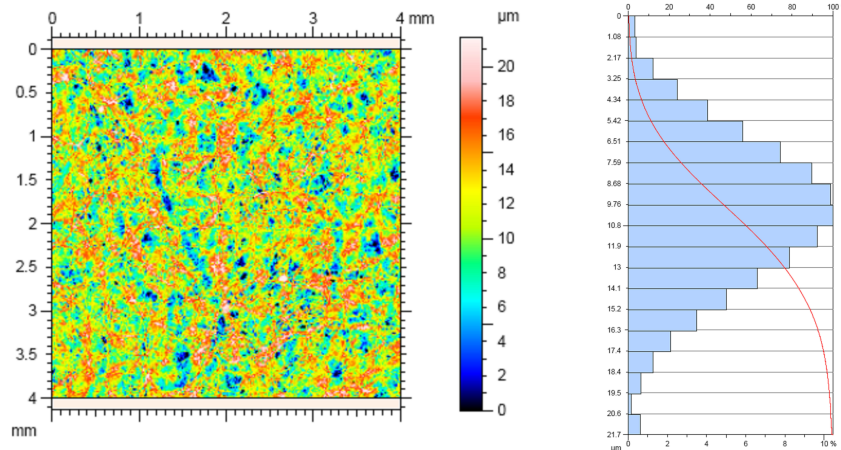


Figura I.2 - Gráfico Pseudo Colour da superfície final (à esquerda) e curva de distribuição de alturas Abbott-Firestone (à direita) para o papel base.

Os resultados obtidos são função de alguns critérios definidos como o *cutt-off* e o *thresholding*.

O *cutt-off* é usado para separar a rugosidade da ondulação da superfície, permitindo estudar as duas individualmente. Os comprimentos de onda maiores são correspondentes à ondulação enquanto os comprimentos de onda menores são correspondentes à rugosidade.

O operador *thresholding* permite truncar a superfície (no topo e/ou no fundo) a uma determinada altitude. Para este trabalho, o *thresholding* seleccionado trunca os 0,5 % de elementos do topo (picos mais altos) e os 0,5 % de elementos da base (vales mais profundos). Este operador é importante para suprimir a influência de picos muito altos ou vales muito profundos e pouco frequentes que podem ocultar outros relevos.

Vários parâmetros são utilizados para caracterizar uma superfície a partir das análises topográficas. Os parâmetros 3D são definidos por comparação com o plano médio da superfície, obtido usando o método dos mínimos quadrados aplicado à

superfície medida⁹³. Para caracterização dos papéis produzidos no decorrer deste trabalho foram seleccionados os parâmetros de amplitude - Sa, Sp, Sv, Ssk, Sku e o parâmetro híbrido - Sdr. A definição de cada um destes parâmetros encontra-se a seguir descrita.

Parâmetros de amplitude

Os parâmetros de amplitude são uma medida das características verticais da superfície.

- Sa (μm) - Média aritmética da rugosidade: é a média aritmética do valor absoluto dos desvios de altura da superfície, medida a partir do plano médio⁸⁸. O parâmetro Sa representa a magnitude “absoluta” da altura da superfície, não diferenciando picos e vales (Figura I.3).

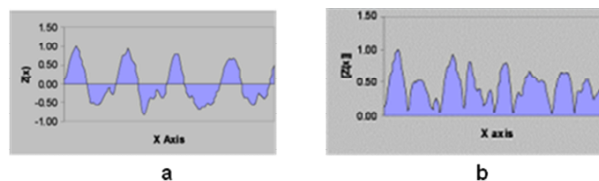


Figura I.3 - (a) - Perfil; (b) – Valor absoluto do perfil⁹³.

- Sp (μm) – Altura máxima de pico: diferença de cota entre o pico mais alto e o plano médio.

- Sv (μm) – profundidade máxima de vale: diferença de cota entre o plano médio e o vale mais profundo.

Ssk e Sku são respectivamente o *Skewness* e *Kurtosis* da textura da superfície 3D. Figurativamente, um histograma das alturas de todos os pontos medidos é estabelecido e a simetria e o desvio relativamente à distribuição Normal é representada pelo Ssk e Sku⁹³.

- Ssk – Simetria da curva de distribuição de alturas (*Skewness*): parâmetro representativo do grau de simetria da curva de distribuição das alturas relativamente ao plano médio. Este parâmetro é sensível a ocasionais vales profundos e picos

elevados. Na Figura I.4. são apresentados dois perfis de rugosidade com coeficientes de simetria diferentes e respectivas curvas de distribuição de alturas. Esta figura mostra que o valor de *Skewness* indica se o volume da amplitude se encontra abaixo (*Skewness* positivo) ou acima (*Skewness* negativo) do plano médio do perfil. O sinal de *Ssk* indica a predominância de picos, se $Ssk > 0$ ou vales se $Ssk < 0$ na estrutura. Um valor de $Ssk = 0,00$ indica que as alturas da superfície seguem uma distribuição Normal, isto é, a superfície apresenta igual número de picos e de vales^{93,94}. Este parâmetro é importante para diferenciar superfícies que embora apresentem o mesmo valor de Sa têm formas diferentes⁹⁴.

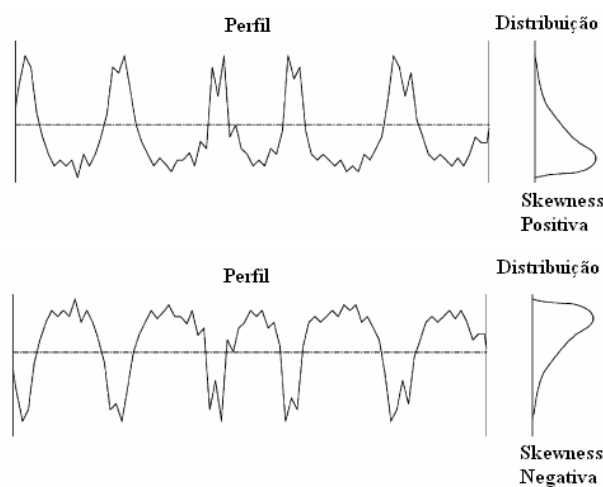


Figura I.4 – Definição de coeficiente de simetria ou *Skewness* relativamente à curva de distribuição de alturas⁹⁴.

- Sku – acuidade da curva de distribuição de alturas (*Kurtosis*): Se a distribuição de alturas da superfície segue uma Normal o valor de Sku tende para 3,00. Uma superfície em que existe uma grande quantidade de picos elevados ou vales profundos origina valores de $Sku > 3,00$ obtendo-se uma curva de distribuição de alturas afilada. Superfícies com ondulações suaves, sem picos ou vales pronunciados origina valores de $Sku < 3,00$ resultando numa curva de distribuição de alturas achatada^{93,94}.

A Figura I.5 mostra dois perfis com diferente achatamento da curva de distribuição de alturas.

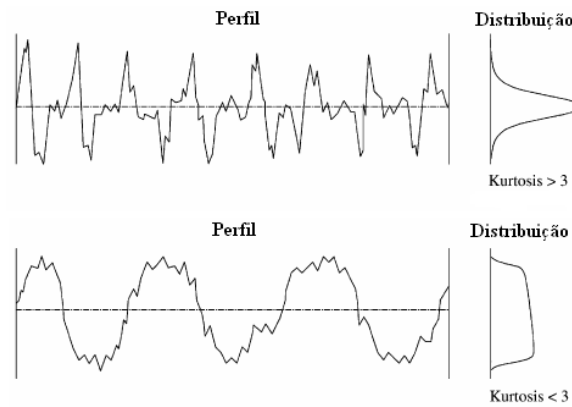


Figura I.5 - Definição de coeficiente de achatamento ou *Kurtosis*, relativamente à curva de distribuição de alturas⁹⁴.

Parâmetros híbridos

Os parâmetros híbridos combinam os parâmetros de amplitude e espaciais. O único parâmetro híbrido considerado neste trabalho é o Sdr.

- Sdr (%) – *Developed Interfacial Area Ratio*: é expressa como a percentagem de aumento da área superficial pela contribuição da textura comparativamente à superfície plana⁹³. Deste modo, uma superfície plana apresentará Sdr = 0 %, sendo o valor deste parâmetro tanto maior quanto mais texturada for a superfície.

ANEXO II

PRINCÍPIO DE MEDIDA DOS PARÂMETROS DE QUALIDADE DA LINHA

As medições dos parâmetros de qualidade das linhas utilizam o perfil da linha. Este perfil é a secção transversal da linha, representando os valores de reflectância no sentido perpendicular da linha. Para uma linha ideal o perfil é representado na Figura II.1.

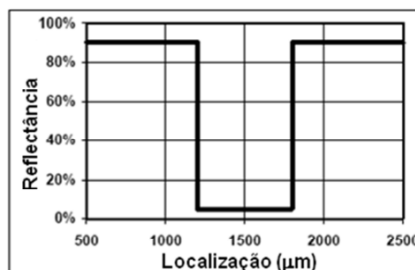


Figura II.1 – Perfil de reflectância de uma linha preta ideal⁸⁹.

Contudo, as linhas reais têm um comportamento distinto, como se pode observar na Figura II.2. Neste caso é medido o valor de reflectância do papel (R_{max}) e o valor de reflectância da linha (R_{min}). A largura da linha é a medida em μm , da largura entre os dois bordos da linha, no ponto em que se verifica 60 % da transição entre R_{max} e R_{min} (Figura II.2).

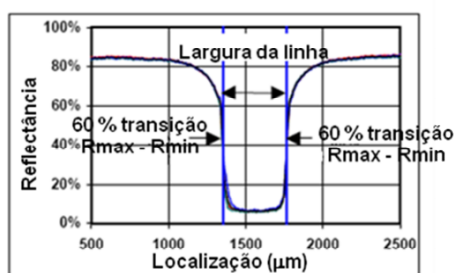


Figura II.2 – Largura de uma linha preta⁸⁹.

O *blur* é a medida da extensão da transição entre o papel e a linha. O perfil da linha apresentado na Figura II.1 não apresenta *blur*. No entanto, os bordos de uma linha real apresentam 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} da linha (Figura II.3).

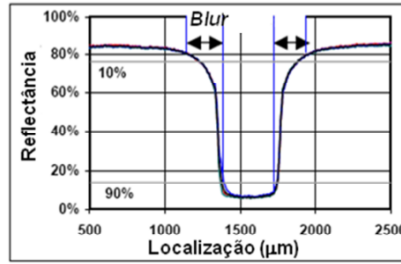


Figura II.3 – Blur de uma linha preta⁸⁹.

O *raggedness* representa a medida da rugosidade dos bordos da linha. Os bordos são definidos como 60 % da transição entre R_{max} e R_{min} , sendo ajustada uma linha coincidente com esta transição (Figura II.4). O *raggedness* corresponde ao desvio padrão dos residuais resultantes desta linha ajustada.

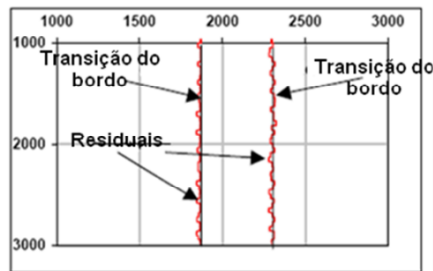


Figura II.4 – *Raggedness* de uma linha⁸⁹.

ANEXO III

ANÁLISE MULTIVARIÁVEL

O PCA é um método de projecção multivariável desenhado para extrair e mostrar a variação sistemática numa matriz de dados X . Com a análise PCA, fica disponível uma série de ferramentas de diagnóstico e interpretação⁹⁵.

Antecedendo a aplicação do PCA, os dados devem ser pré-tratados de modo a torná-los adequados para análise. Deste modo as variáveis são centradas na média, isto é, o valor médio de cada variável é calculado e subtraído ao valor inicial. Em seguida, aos valores obtidos pode ser aplicado logaritmo, podem ser divididos pela média ou pelo desvio padrão. O método de normalização deve ser seleccionado de acordo com o sistema. Deste modo, todas as variáveis apresentam igual importância à partida, uma vez que todas apresentam variância unitária.

Em seguida é realizada uma descrição do modo de funcionamento do PCA utilizando uma aproximação geométrica.

Considerando uma matriz X com n objectos e p variáveis, o espaço das variáveis construído tem tantas dimensões quanto o número de variáveis. Cada variável representa um eixo coordenado. Cada objecto (cada vector) da matriz X é colocado no espaço das variáveis p -dimensional⁹⁵. Consequentemente os vectores formam uma dispersão de pontos neste espaço (Figura III.1).

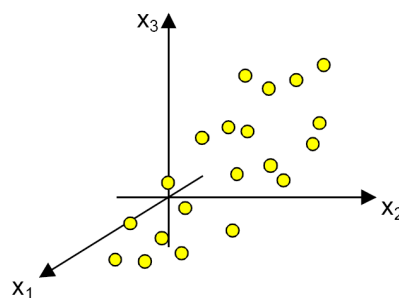


Figura III.1 – Os objectos (vectores) da matriz X podem ser entendidos como um aglomerado de pontos no espaço das variáveis (espaço p)⁹⁵.

O primeiro componente principal (PC1) é a linha que melhor descreve a forma como os pontos estão dispersos. Matematicamente é definido como sendo o eixo central alinhado na direcção da máxima variância que minimiza o quadrado das distâncias transversais (residuais dos objectos) (Figura III.2). Cada objecto pode então

ser projectado nesta linha de modo a obter um novo valor da coordenada ao longo do eixo PC. Esta nova coordenada é designada por *score*⁹⁵.

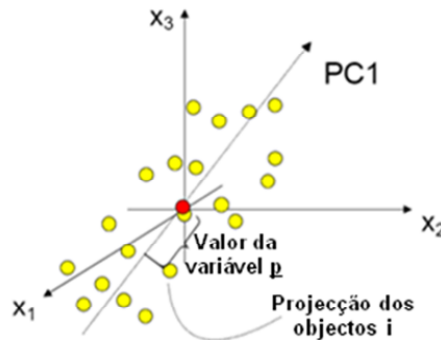


Figura III.2 – Definição do primeiro componente principal (PC1)⁹⁵.

Normalmente um componente principal é insuficiente para descrever a variação sistemática do conjunto de valores. Deste modo, é representado um segundo componente principal (PC2) correspondente ao eixo no espaço dimensional p , o qual é ortogonal relativamente ao PC1 e tem a direcção da segunda máxima variância (Figura III.3)⁹⁵.

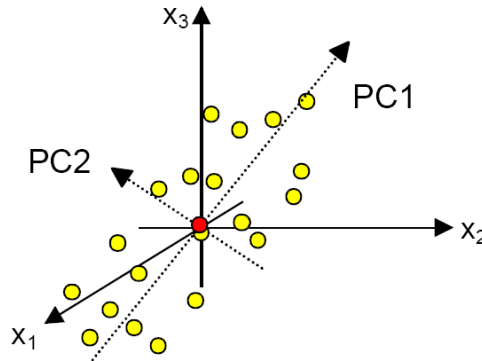


Figura III.3 – Definição do segundo componente principal (PC2)⁹⁵.

Quando dois componentes principais são deduzidos, juntos definem um plano (Figura III.4). A partir da projecção de todos os objectos sobre este sub-espaço de menor dimensão é possível visualizar a estrutura do conjunto dos dados investigados. Os valores dos objectos nas novas coordenadas são designados por *scores*, e deste modo o gráfico desta configuração projectada é conhecido como gráfico *score*, permitindo através deste identificarem-se tendências e grupos.

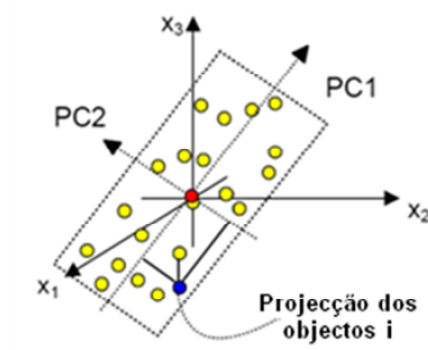


Figura III.4 – O conjunto do PC1 e PC2 definem um plano⁹⁵.

Da mesma forma, é possível inferir da importância das variáveis na explicação do PC, identificar variáveis responsáveis por tendências e também saber de que modo as variáveis são correlacionadas. Este conhecimento é obtido a partir do gráfico dos *loadings*⁹⁵. Na Figura III.5 exemplificam-se os dois tipos de diagramas obtidos: o diagrama de *scores* e de *loadings* assim como a relação directa entre estes.

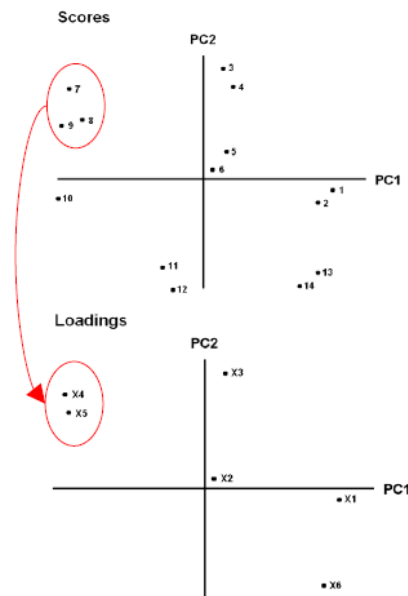


Figura III.5 – Diagrama de *scores* e *loadings* para o plano definido por PC1 e PC2⁹⁶.

A Figura III.5 mostra as relações entre todas as variáveis (gráfico *loadings*). As variáveis que contribuem com informação similar são agrupadas, isto é, são correlacionadas. Quando o valor numérico de uma variável aumenta ou diminui, o valor numérico da outra variável tem tendência a variar da mesma forma. Quando as variáveis se situam em quadrantes diagonalmente opostos do gráfico, significa que estas são negativamente (inversamente) correlacionadas. Por outro lado, a posição das variáveis relativamente à origem dá informação relativamente à influência da variável no sistema; quanto mais afastadas as variáveis estiverem da origem e dos eixos maior será o impacto dessa variável⁹⁵. De referir que, a análise de PCA deve compreender simultaneamente a análise dos *scores* e dos *loadings*.

No que concerne à análise conjunta dos dois diagramas, as posições dos objectos no diagrama de *scores* têm correspondência ao posicionamento das variáveis no diagrama de *loadings*. Objectos colocados na mesma posição que uma determinada variável relativamente a um dado PC, possuem valores elevados para essa variável, enquanto objectos colocados no quadrante diagonalmente oposto à referida variável têm valores baixos⁹⁶.

O método de regressão multivariável PLS (*Partial Least Square*) ou regressão dos mínimos quadrados parciais decompõe simultaneamente o PCA dos sistemas X e Y através da interacção dos vectores dos *scores*, determinando os componentes principais que maximizam a covariação entre os *scores* de X e Y⁹⁶.

Os resultados do PLS são interpretados da mesma forma que o PCA, embora obtidos por princípios distintos. Apesar da semelhança, em PLS existem duas classes de *loadings* associadas à decomposição de X (*P loadings*) e à decomposição de Y (*Q loadings*). Os *P loadings* traduzem a contribuição de cada variável X (variáveis independentes) para um dado PC enquanto os *Q loadings* traduzem a relação directa entre a variável Y (variável dependente) e um determinado PC⁹⁶.

A regressão PLS é bastante adequada para modelar relações nas quais é possível simular variações em X e observar as correspondentes variações em Y.

ANEXO IV

ÂNGULOS DE CONTACTO

Tabela IV.1 – Valores médios do ângulo de contacto medido com água destilada, diiodometano e etilenoglicol sobre os vários papéis produzidos.

Papel	Ângulo de contacto (°)		
	Água destilada	Diiodometano	Etilenoglicol
Base	109,7	52,5	77,1
Branco	108,7	44,2	72,8
CA	77,2	52,6	63,7
CA/PVA:80/20	76,8	49,5	65,9
CA/PVA:50/50	84,6	53,3	65,0
PVA 0,6	104,6	53,6	68,2
PVA 1,7	106,5	56,7	69,9
PVA 3,6	101,1	57,5	70,8
Ad1/CA:1/6	78,1	38,9	61,0
Ad1/(CA/PVA:80/20):1/6	79,3	40,5	61,4
Ad1/(CA/PVA:50/50):1/6	73,4	37,2	66,1
Ad2/(CA/PVA:80/20):1/6	99,7	65,7	80,0
Ad3/(CA/PVA:80/20):1/6	80,0	50,5	66,4
Ad4/CA:1/6	78,4	38,4	53,4
Ad5/CA:1/6	89,5	32,4	58,6
Ad1/CA:0,5/6	73,7	37,2	50,3
Ad1/CA:2,5/6	89,1	43,8	59,1
Ad1/CA:4/6	88,9	42,7	66,5
PCC/(CA/PVA:80/20)	78,3	34,2	55,9
Si1/(CA/PVA:80/20)	87,5	40,3	62,2
Si2/(CA/PVA:80/20)	73,2	30,2	50,8