

ERICKA FIGUEIREDO ALVES

**INTERAÇÃO DE FIBRAS E ELEMENTOS DE VASOS DE POLPA KRAFT DE
EUCALIPTO COM TINTAS DE IMPRESSÃO OFFSET**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, para a obtenção do título de “*Magister Scientiae*”.

**VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2005**

ERICKA FIGUEIREDO ALVES

**INTERAÇÃO DE FIBRAS E ELEMENTOS DE VASOS DE POLPA KRAFT DE
EUCALIPTO COM TINTAS DE IMPRESSÃO OFFSET**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, para a obtenção do título de “*Magister Scientiae*”.

APROVADA: 20 de dezembro de 2005.

Prof. Luiz Henrique Mendes da Silva
(Conselheiro)

Prof. Jorge Luiz Colodette
(Conselheiro)

Prof. Cláudio Mudado Silva

Prof. José Lívio Gomide

Prof. Rubens Chaves de Oliveira
(Orientador)

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Viçosa, ao Departamento de Engenharia Florestal e ao Laboratório de Celulose e Papel pela oportunidade de realização do curso de Pós-Graduação.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa de estudo.

Ao professor Rubens Chaves de Oliveira, pela orientação, por ter me confiado este projeto e pela oportunidade de complementar meu aprendizado em simpósios, colóquios e congressos do setor de celulose e papel.

Ao professor Luiz Henrique Mendes da Silva, pelos conselhos tanto nas áreas técnicas quanto nas áreas profissionais e pessoais.

Aos professores Alexandre Santos Pimenta e Benedito Rocha Vital, pela possibilidade em utilizar o equipamento DSC, que constituiu um suporte para este projeto.

A todos os funcionários do Laboratório de Celulose e Papel, pela amizade e carinho. Principalmente à Ana Márcia, pelas caronas e pela amizade; à Dora, pelas impressões, xerox e telefonemas; ao Cláudio; Carla, Jesus, Oldair, Carlinhos, Edinho, Ciro e Dona Conceição, pelo apoio.

Ao Abiney e a Cassinha, não só pela ajuda na parte experimental, mas, também pela colaboração na interpretação dos resultados.

A todos os alunos de graduação e pós-graduação do laboratório de celulose e papel, pela troca de experiência e pela descontração na hora do cafezinho e dos churrascos.

Às minhas amigas Maria do Carmo, Bibiana, Tais, Adriana e Winny que, embora não sendo da área, sempre me apoiaram durante a realização do trabalho.

Aos meus avós Wanir e Dorcelina; aos meus tios Paulinho, Juninho e Solange pelo exemplo, pelo carinho e pelo apoio em minhas decisões.

Ao meu irmão Rafael, por ter se preocupado com a minha tese como se fosse a dele e pelo constante apoio. Ao meu irmão Erick, pelo apoio e por acreditar em mim durante todos estes anos.

À minha mãe Cristina, pelo amor, pela dedicação incondicional, pelo apoio às minhas decisões. Ao meu pai Francisco, por ter torcido e acreditado em mim durante toda a minha vida.

E a todos os professores, funcionários, estudantes e amigos, que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

BIOGRAFIA

ERICKA FIGUEIREDO ALVES, filha de Francisco Carlos Alves Neto e Maria Cristina de Figueiredo, nasceu em 4 de abril de 1979, em Viçosa, Minas Gerais.

Realizou o ensino fundamental e o ensino médio em Viçosa.

Em fevereiro de 1998, ingressou no Curso de Engenharia Florestal da Universidade Federal de Lavras (UFLA), Minas Gerais. Após concluir o ciclo básico, em fevereiro de 2000, retornou à Viçosa retomando o Curso de Engenharia Florestal na Universidade Federal de Viçosa (UFV).

No período de agosto de 2001 a julho de 2002, foi estudante de iniciação científica, no Laboratório de Celulose e Papel do Departamento de Engenharia Florestal.

Em agosto de 2003, iniciou o Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal em nível de mestrado, na área de Tecnologia em Celulose e Papel, na Universidade Federal de Viçosa (UFV), submetendo-se aos exames finais de defesa de tese em dezembro de 2005.

ÍNDICE

LISTA DE TERMOS.....	vii
RESUMO.....	ix
ABSTRACT.....	xi
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. O processo de impressão offset	4
2.1.1. As tintas offset	9
2.1.2. A transferência da tinta.....	13
2.1.3. Interações entre papel e tintas de impressão.....	20
2.2. Os elementos de vasos	24
2.2.1. O fenômeno “vessel picking”	27
2.2.2. Métodos utilizados na redução de arrancamento de elementos de vasos	30
2.3. Análise térmica	31
2.3.1. Obtenção dos parâmetros cinéticos de DSC.....	39
3. MATERIAIS E MÉTODOS	40
3.1. Caracterização química e física da polpa.....	40
3.1.1. Hidrólise da polpa.....	41
3.1.2. Determinação de carboidratos da polpa.....	41
3.2. Fracionamento da polpa em Bauer-McNett.....	42
3.3. Relação fibra/vaso da polpa.....	43
3.4. Determinação da carga iônica.....	43
3.4.1. Carga iônica da polpa	43
3.4.2. Para tinta	44
3.5. Caracterização das tintas de impressão offset.....	44
3.6. Análises de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Termogravimetria (TGA).....	44
3.7. Análises por espectroscopia por infravermelho (FT-IR)	45
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	47
4.1. Classificação em Bauer-McNett	47
4.1.1. Características químicas e físicas da polpa celulósica.....	49
4.2. Análises térmicas (DSC e TG) e espectroscópica	51
4.2.1. Análise de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	52

4.2.1.1. Resultados das amostras de tintas offset.....	52
4.2.1.2. Resultados das amostras de polpa.....	57
4.2.1.3. Resultados da interação entre polpa e tinta.....	61
4.2.2. Análises de Termogravimetria (TGA).....	66
4.2.2.1. Resultados das amostras de tintas offset.....	66
4.2.2.2. Resultados das amostras das polpas.....	68
4.2.2.3. Resultados da interação entre polpa e tinta.....	70
4.2.3. Interação de fibras e elementos de vasos com tintas de impressão offset	76
5. CONCLUSÕES	83
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85
APÊNDICES	90

LISTA DE TERMOS

1. Espectrofotometria- é o processo instrumental de medição, baseado nas propriedades de absorção e emissão de energia eletromagnética em alguma região do espectro eletromagnético. A porção do espectro percebida pelo olho humano (região visível) está compreendida na faixa de comprimento de ondas de 380 nm a 780 nm, sendo que, acima deste limite até cerca de 50.000 nm (faixa entre as regiões do visível e das microondas) a radiação é chamada infravermelha (IV). A região do infravermelho entre 2,5 mm e 15,0 mm (2.500 nm a 15.000 nm) concentra o maior interesse dos químicos, embora as regiões do infravermelho próximo (0,7 mm a 2,5 mm) e do infravermelho distante (14,3 mm a 50 mm) têm recebido maior atenção, ultimamente.

1.1. Espectroscopia de absorção no infravermelho (IV)- tem como objetivo a determinação dos grupos funcionais de um dado material. Cada grupo absorve em frequência característica de radiação na região do IV. Assim, um gráfico de intensidade de radiação versus frequência, o espectrograma de IV, permite caracterizar os grupos funcionais de um padrão ou de um material desconhecido.

2. Análise térmica- abrange um grupo de técnicas, por meio das quais através uma propriedade física do sistema é medida em função da temperatura, durante uma variação da temperatura.

2.1. Termogravimetria (TG)- técnica em que a massa de um sistema é medida em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura.

2.1.1. Termogravimetria diferencial (DTG)- técnica que fornece a derivada primeira da curva termogravimétrica, em função do tempo ou da temperatura.

2.2. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)- técnica em que a diferença de energia fornecida à substância e a um material-referência é medida em função da temperatura, enquanto a substância e o material são submetidos a uma programação controlada de temperatura.

3. Entalpia- também denominada como conteúdo de calor, é a energia armazenada nas substâncias (reagentes ou produtos). Usualmente é representada pela letra H. Em uma reação, a diferença entre as entalpias dos produtos e dos reagentes corresponde à variação de entalpia, $\Delta_r H$.

4. Reações químicas- são transformações da estrutura fina da molécula. Tais reações podem unir duas moléculas para construir uma maior, bem como quebrar uma molécula para produzir duas menores ou, por troca de átomos, constituir duas novas moléculas. Nas reações químicas, as ligações químicas são criadas ou rompidas.

4.1. Reações exotérmicas- são aquelas que liberam energia, na forma de calor para o meio ambiente. A liberação de calor pela reação exotérmica significa que o conteúdo total de energia dos produtos é menor que a dos reagentes. Na reação exotérmica tem-se que $H_p < H_r$ e, portanto, $\Delta_r H < 0$ (negativo).

4.2. Reações endotérmicas- são aquelas que para ocorrerem, retiram energia do meio ambiente. A absorção de energia por uma reação endotérmica significa que o conteúdo total de energia armazenado nos produtos é maior que a dos reagentes. Numa reação endotérmica, tem-se que $H_p > H_r$ e, portanto, $\Delta_r H > 0$ (positivo).

RESUMO

ALVES, Ericka Figueiredo, M.S., Universidade Federal de Viçosa, dezembro de 2005.

Interação de fibras e elementos de vasos de polpa kraft de eucalipto com tintas de impressão offset Orientador: Rubens Chaves de Oliveira. Conselheiro: Luiz Henrique Mendes da Silva e Jorge Luiz Colodette.

O objetivo deste trabalho foi estudar, por meio de análises térmicas e espectroscópica, o tipo de interação dos componentes anatômicos da polpa branqueada Kraft de eucalipto com tintas de impressão offset. Foi utilizado um classificador de fibras Bauer-McNett, contendo um sistema de peneiras de 20, 48, 100 e 200 mesh, afim de classificar a polpa por conteúdo de elementos anatômicos utilizando a análise de relação fibra/vaso. Após a classificação, as polpas foram nomeadas em baixa, média e alta relação fibra/vaso. Foram utilizadas três tintas de impressão offset de cor azul europa, com composição química similar e três níveis de tack: baixo, médio e alto. As análises térmicas das amostras de tintas, de polpa e da interação destas foram obtidas por Calorimetria Diferencial de Varredura no equipamento DSC-50 e pela técnica de Termogravimetria. Nas análises, observou-se que a evaporação do solvente das tintas offset ocorre com absorção de até 89 cal/g, na faixa de temperatura ambiente a 200 °C. Desta forma, o assentamento da tinta offset no processo de impressão é facilitado com o fornecimento de energia térmica ao sistema. No entanto, a degradação dos outros componentes da tinta acontece, exotermicamente, na faixa de 300 a 500 °C, o que pode causar danos no impresso, justificando, assim, a não utilização deste intervalo de temperatura durante o processo de impressão. A evaporação de água das polpas ocorre, absorvendo até 122 cal/g, na faixa de temperatura ambiente a 200 °C. No entanto, em temperaturas elevadas de 300 a 500 °C, ocorre um fenômeno exotérmico, causando danos irreparáveis à estrutura do papel devido, possivelmente, à despolimerização da cadeia de celulose com formação de levoglucosanas. A temperatura usada, para ocorrência do assentamento da tinta durante a impressão, não afetará a qualidade do papel impresso, desde de que não ultrapasse 200 °C. No entanto, a energia consumida no processo de evaporação de água da polpa será afetada pela porosidade do papel formado, sendo que os papéis mais porosos consumirão menos energia do que os papéis menos porosos. Na interação entre polpa e tinta, o assentamento do pigmento das tintas na polpa ocorre por meio de um processo espontâneo de liberação de energia (processo exotérmico), não havendo necessidade de fornecer energia na forma de calor ao papel impresso para ocorrência deste assentamento. Além disso, de acordo com os baixos

valores de entalpia obtidos, este assentamento não ocorre por meio de ligações covalentes, e sim por meio de adsorções físicas (ligações de hidrogênio, forças de van der Waals, atração eletrostática) e por penetração das moléculas do pigmento das tintas nos capilares dos elementos anatômicos da polpa. Maior liberação de energia ocorrerá, durante o assentamento do pigmento das tintas na fração de polpa mais enriquecida por elementos de vasos, devido a uma maior adesão entre as tintas offset e esses elementos anatômicos. Para todas as polpas estudadas, a tinta de tack alto interage mais intensamente durante o assentamento do pigmento da tinta, causando, assim, uma maior adesão entre este tipo de tinta offset e as polpas.

ABSTRACT

ALVES, Ericka Figueiredo, M.S., Universidade Federal de Viçosa, december 2005

Interaction of fibers and vessel elements of eucalyptus Kraft pulp with offset printing inks. Adviser: Rubens Chaves de Oliveira. Committee members: Luiz Henrique Mendes da Silva and Jorge Luiz Colodette.

Thermal and spectroscopic analyses were used to analyzing the interaction between the anatomical components of the bleached eucalyptus Kraft pulp and offset printing inks. A Bauer-McNett fiber classifier containing a sieve system with 20, 48, 100 and 200 mesh was used to classifying the pulp based on its anatomical element contents, by the fiber/vessel relationship analysis. The pulps were classified as low, medium, and high fiber/vessel relationship. Three europa blue-colored inks for offset printing with similar chemical composition and three tack levels (low, medium and high) were used. The thermal analyses of the ink and pulp samples as well as their interaction were obtained by Scanning Differential Calorimetry in the equipment DSC-50 and by the Thermogravimetry technique. According to the analyses, the evaporation of the offset ink solvent occurs with an absorption up to 89 cal/g at the room temperature range of 200 °C. So, the settling of the offset ink over the printing process will be easier if the system is supplied with thermal energy. The degradation of the other ink components happens exothermically at a temperature range from 300 to 500 °C, which may cause damages to the printed paper, therefore justifying the nonuse of this temperature range during the printing process. The evaporation of the water pulps occurs at the room temperature range of 200 °C, by absorbing up to 122 cal/g. At high temperatures between 300 to 500 °C, however, an exothermal phenomenon occurs, so causing irreparable damages to the structure of the paper probably due to depolymerization of the cellulose chain producing levoglucosans. To assure the quality of the printing paper, the temperature used for the settling of the ink during impression should not exceed 200°C. However, the energy consumed over the water evaporation process in the pulps will be affected by the porosity of the produced paper, as the most porous papers will consume less energy than the less porous papers. In the interaction between pulp and ink, the settling of the ink pigment in the pulp occurs by a spontaneous energy liberation process (exothermal process); so, there is no need for supplying energy under heat form to the printing paper for this occurrence. In addition, the low values for enthalpy showed this settling not occurring through covalent

connections, but through physical adsorption (hydrogen linkages, van der Waals' forces, electrostatic attraction), as well as by penetration of the ink pigment molecules into capillaries of the anatomical pulp elements. Higher energy liberation will occur during the settling of the ink pigments in the pulp fraction more enriched by vessel elements, due to higher adhesion between the offset inks and these anatomical elements. For all pulps under study, the high-tack ink interacts more intensely during the settling of the ink pigment, so causing a higher adhesion between this offset ink type and the pulps.

1. INTRODUÇÃO

No Brasil, a cultura de eucalipto foi introduzida na década de 60, em decorrência da implementação do Programa de Incentivos Fiscais, cujo objetivo geral era desenvolver certas regiões e setores do país. Houve, então, uma grande expansão da área reflorestada, assim como o crescimento da indústria florestal. No entanto, houve insucesso na maioria dos plantios em consequência de fatores operacionais, como: insuficiência de trabalhos científicos, planejamento inadequado do uso da terra e escolha inadequada do uso da terra, de espécies e de técnicas de implantação. A partir da década de 80, várias pesquisas do setor fizeram com que as mais diversas espécies de eucalipto fossem adaptadas em locais apropriados, causando um crescimento exponencial na área plantada, que atualmente abrange mais de um milhão de hectares.

Este aumento da área reflorestada com eucalipto (hardwood) e a melhoria de tecnologias de processo implicaram, significativamente, no aumento da produção. Atualmente, o Brasil destaca-se como o maior produtor de celulose e papel de fibras curtas de eucalipto, contribuindo, significativamente, para a balança comercial brasileira, com participação no PIB de 1,4%. Segundo dados preliminares da BRACELPA, em 2004, os principais mercados para exportação de celulose eram a Europa com 45%, seguida da Ásia com 32% e da América do Norte com 19%. Para papel, os principais mercados eram a América Latina com 44%, seguida da Europa com 26%, Ásia com 13% e América do Norte com 11%. A produção nacional de polpa de eucalipto é, praticamente, destinada à produção de papéis para impressão e escrita.

Apesar da melhoria alcançada na fabricação de papéis de fibras curtas, ainda existem problemas de qualidade do produto final, os quais ainda não foram completamente resolvidos. O eucalipto possui, em sua constituição, os chamados elementos de vasos, que tem a função de transportar líquidos no tronco das árvores, o que o difere das espécies de coníferas. Durante o processo de polpação, os elementos de vasos são fundamentais para a impregnação do licor de cozimento dentro dos cavacos, facilitando o transporte de produtos químicos para o interior dos cavacos e a remoção de lignina. No entanto, durante o processo de impressão, os elementos de vasos presentes na superfície do papel tendem a ser arrancados e, assim, permanecem retidos na blanqueta do sistema de impressão, causando falhas na impressão denominadas “vessel

picking” (chão de estrelas). Este problema é considerado de grande relevância para a comercialização dos papéis de eucalipto, principalmente no exterior.

Os elementos de vasos apresentam formas, que variam com a espécie, sendo as formas mais largas e curtas as que causam problemas durante o processo de impressão offset, tanto em papéis não revestidos quanto revestidos. Estes elementos presentes na superfície são, visivelmente, notados por apresentarem um maior brilho, quando expostos em direção à luz. Em determinados materiais impressos, pode-se observar que, em algumas cores, as falhas de impressão são muito mais pronunciadas que em outras.

Um dos monitoramentos realizados, constantemente, na indústria é a medição das dimensões dos elementos de vasos (comprimento-L e largura-D) e a relação porcentagem de fibra sobre a porcentagem de vaso. O programa de melhoramento genético das empresas tem buscado uma alta relação comprimento/largura e baixa relação fibra/vaso, com o intuito de minimizar os problemas de impressão de papéis de fibra curta de eucalipto.

As análises térmicas, tais como a Calorimetria Diferencial de Varredura (do inglês DSC-Differential Scanning Calorimetry), podem ser utilizadas para determinação da variação de entalpia entre uma amostra e a referência, por meio de fornecimento de fluxo de calor em determinado tempo. Como resultado, serão formados os termogramas, sendo que as áreas sob as curvas poderão ser utilizadas para o cálculo das variáveis de interesse como entalpia, energia de ativação e ordem de reação.

As técnicas de impressão requerem um controle cuidadoso da interação das tintas com o sistema de impressão e o papel. No desenvolvimento das tintas de impressão é necessário levar em consideração vários fatores, tais como o trabalho de adesão entre tinta e chapa, blanqueta, solução de molhagem e o papel. O conhecimento dessas interações é escasso, embora várias observações mostrem sua importância. Uma das formas de se obter melhor qualidade no impresso é conseguindo melhores adesões entre a tinta e o papel determinando-se os parâmetros termodinâmicos envolvidos no processo.

O objetivo deste trabalho foi determinar, por meio de análises térmicas de Calorimetria Diferencial de Varredura e Termogravimetria e análise espectroscópica, o tipo de interação dos componentes da polpa branqueada Kraft de eucalipto (elementos de vasos e fibras) com a tinta de impressão offset, afim de gerar informações técnico-

científicas tanto para o setor de celulose e papel quanto para o setor gráfico, bem como aumentar a qualidade do papel de impressão offset.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

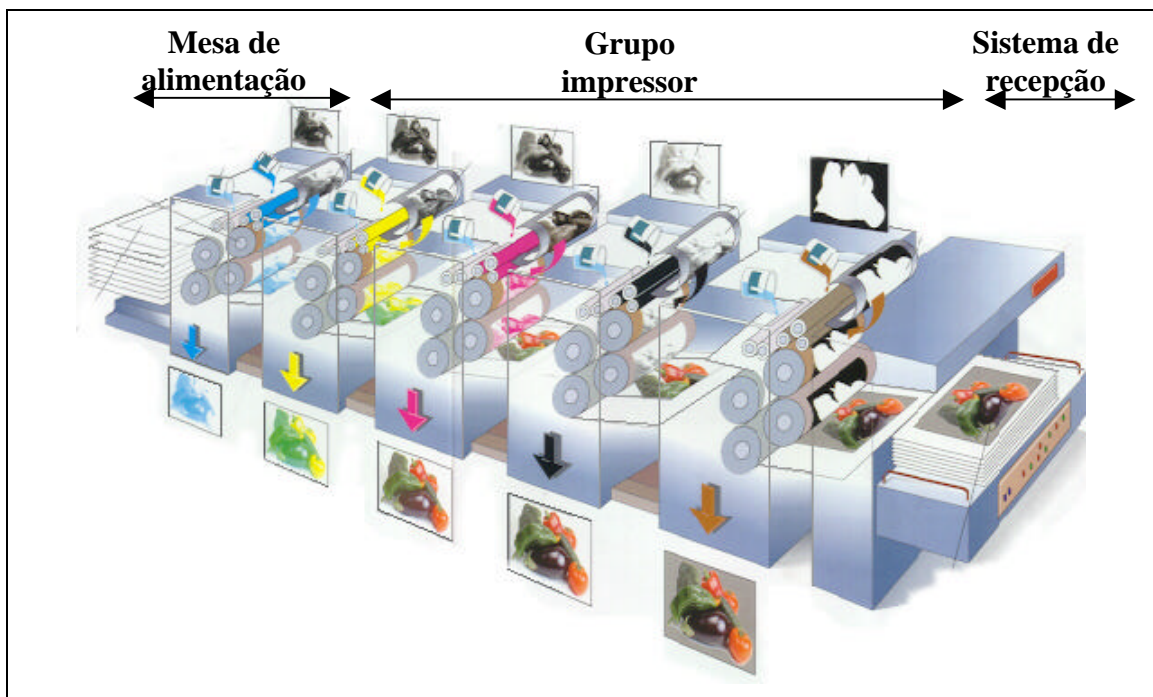
Atualmente, vários sistemas de impressão são utilizados. No entanto, nesta revisão bibliográfica será discutido, especificamente, o sistema de impressão offset por ser este o sistema escolhido para este estudo. Inicialmente, apresenta-se uma descrição sobre o processo de impressão offset e sua origem. Em seguida, tomando como exemplo uma impressora offset plana, são mostrados seus componentes principais e respectivas funções. Cada sistema de impressão possui uma tinta com características necessárias para que o suporte, tanto papéis ou plásticos quanto outros materiais, receba a imagem adequadamente, sendo, então, obtida a qualidade desejada pelo consumidor. Assim, além de descrever a composição química das tintas offset, serão abordadas algumas características reológicas necessárias para a sua transferência para o suporte, que no presente estudo é papel fabricado à partir de polpa celulósica de eucalipto. Após a descrição do modo pelo qual esta transferência ocorre no grupo impressor, serão abordados os diferentes mecanismos pelos quais a tinta é aderida ao papel, bem como possíveis interações que podem ocorrer entre a superfície do papel e a tinta. Em seguida, são descritas as características morfológicas de um dos principais componentes anatômicos da polpa branqueada Kraft de eucalipto utilizada na fabricação de papéis, os elementos de vasos, bem como seus possíveis comportamentos durante o processo de impressão offset, causando o fenômeno “vessel picking”. Além do fenômeno serão também descritas as metodologias que podem ser utilizadas na redução daquele. Para alcançar o objetivo do presente trabalho, que é determinar o tipo de interação destes componentes anatômicos com a tinta de impressão offset, são utilizadas análises térmicas. Portanto, na última parte desta revisão, apresenta-se a definição de análise térmica, os tipos de análises e um esquema genérico de um equipamento para este tipo de análise. Ainda serão citadas algumas aplicações dessas análises para a polpa celulósica e as tintas de impressão e, finalmente, apresenta-se o modo como os parâmetros cinéticos de DSC são obtidos.

2.1. O processo de impressão offset

A impressão offset originou-se da evolução do sistema de impressão litográfica, que foi inventada por Alois Senefelder no ano de 1798, na cidade de Munique na Alemanha. A impressão offset é a impressão litográfica aperfeiçoada e automatizada, porém há um fator diferenciado e importante: a impressão offset é indireta, já na

impressão litográfica, o papel recebe a imagem diretamente da pedra ou da chapa de zinco através de um cilindro de pressão. Na impressão offset, o papel (suporte) recebe a imagem de uma borracha intermediária (cauchu ou blanqueta) entre o cilindro porta chapas e o cilindro contra pressão.

Segundo Souza (2002), os componentes (partes) principais de uma impressora offset plana são: mesa de alimentação, mesa de margeação, grupo impressor e mesa de recepção (Figura 1), apresentados a seguir.



Fonte: Gomez (2005)

Figura 1 - Impressora offset plana.

a) Mesa de alimentação- é responsável por alocar as folhas de papel (suportes) a serem impressas. Ao ser acionada, retira uma folha de cada vez e de forma constante da "pilha" de suporte, que foi previamente formada. É composta basicamente por: bombas de ar que, através de sopros, realizam o desfolhamento do suporte e, através de sucção, promovem a retirada do suporte da pilha, mandando-o para a mesa de margeação, aparadores frontais e laterais para manter o suporte sempre alinhado, e além palhetas e escovas para auxiliar no desfolhamento.

b) Mesa de margeação- é responsável por margear as folhas a serem impressas, ou seja, fazer com que todas as folhas entrem, exatamente, em uma mesma posição no

grupo impressor, evitando, assim, a ocorrência de variação no encaixe das cores e no momento do corte no acabamento. É composta basicamente por roldanas e cadarços (guias), que conduzem o suporte até o esquadro frontal, onde será margeado frontalmente, bem como por um esquadro lateral que realizará a margeação no sentido lateral.

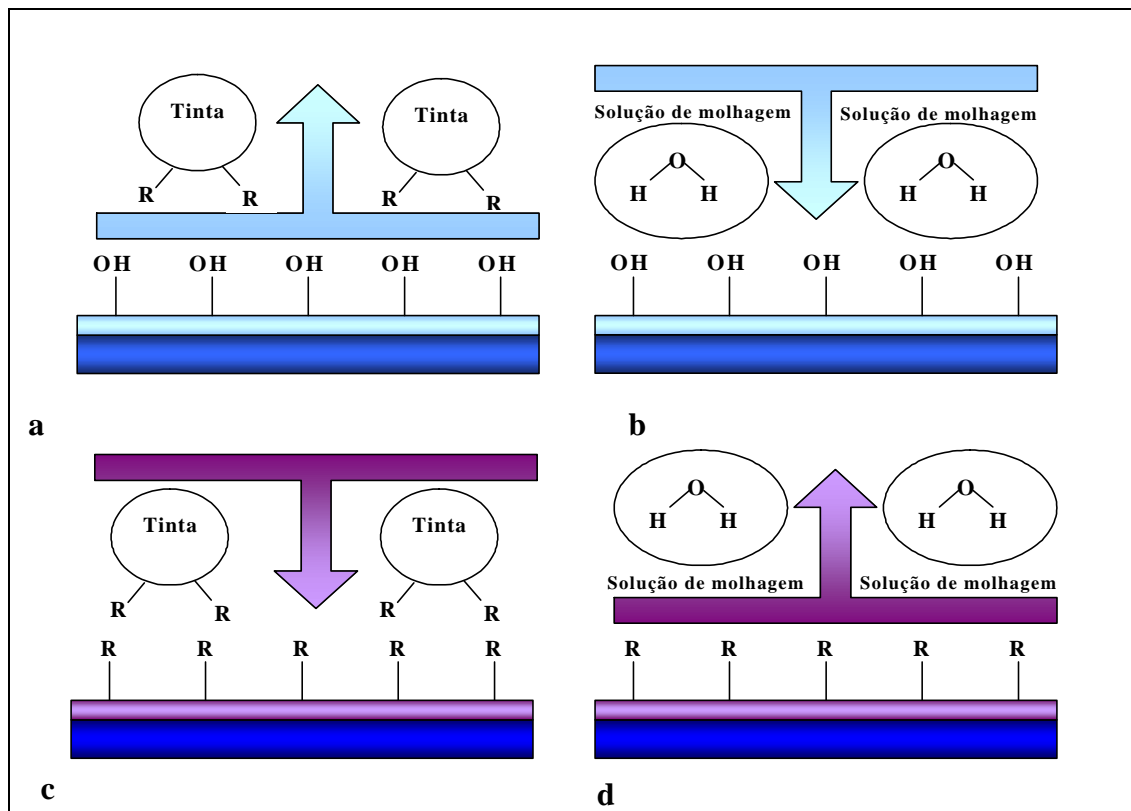
c) Grupo impressor- é o coração da impressora, o local onde ocorrerá a transferência da imagem para o suporte (impressão propriamente dita). É um conjunto muito complexo, que apresenta inúmeras regulagens. Embora as diferenças entre os modelos disponíveis no mercado, é composto basicamente por cilindro portas-chapa, cilindro porta-cauchu (blanqueta) e cilindro contrapressão. Além do sistema de molhagem, que é responsável pelo umedecimento da chapa nas áreas sem imagem (contragrafismo) para que estas não recebam tinta, consta ainda do sistema de tintagem, que é responsável por entintar as áreas de grafismo. Vale ressaltar que essas áreas não aceitam água.

d) Sistema de recepção- é responsável por receber e manter alinhado o suporte, após passar pelo grupo impressor. É composto basicamente por guias e correntes, que recebem o suporte das pinças do contrapressão e transportam o suporte até a mesa de recepção, onde é alinhado por aparadores frontais e laterais.

Segundo Borges e Viera (1995), o agente gráfico procura usufruir as seguintes vantagens dos papéis de eucalipto: otimização da formação da folha de papel; maior maciez; folha mais volumosa e encorpada; maior opacidade; maior estabilidade dimensional; maior afinidade com cola de breu; boa capacidade de tolerância a altos níveis de carga mineral; boa retenção, sem liberação de pó; e boa lisura superficial, obtida sem perda excessiva de opacidade, de volume específico e resistência ao rasgo.

Atualmente, a impressão offset é o método mais utilizado, comercialmente. As áreas de imagem e não-imagem são coplanares e diferenciadas devido às variações na energia superficial. Para reproduzir maiores detalhes, os papéis são revestidos com uma camada ultrafina de partículas minerais, caulim ou carbonato de cálcio. A camada de revestimento tem, geralmente, uma espessura de 10 μ m a 15 μ m e as partículas minerais são unidas por um filme adesivo, usualmente um látex estireno-butadieno (PRESTON et al., 2002).

As chapas recebem uma camada hidrofilizante, insolúvel e higroscópica, de produtos químicos, chamada de preparação, possibilitando, assim, que as áreas de contragrafismo aceitem melhor a água do que a tinta, e as áreas de grafismos (lipofílicas) aceitem melhor a tinta do que a água (Figura 2). Para manter, continuamente, esta camada receptiva à água, é necessário adicionar uma solução de molhagem. Esta solução contém: água, goma arábica ou carboximetilcelulose, que são colóides hidrofizantes; um composto ácido e um tensoativo, cuja função é reduzir a tensão superficial da água e, conseqüentemente, o ângulo de contato entre a água e o metal, bem como aumentar a tensão interfacial entre a tinta e a chapa (ROSSI FILHO, 2004).



Fonte: Cunha (2004)

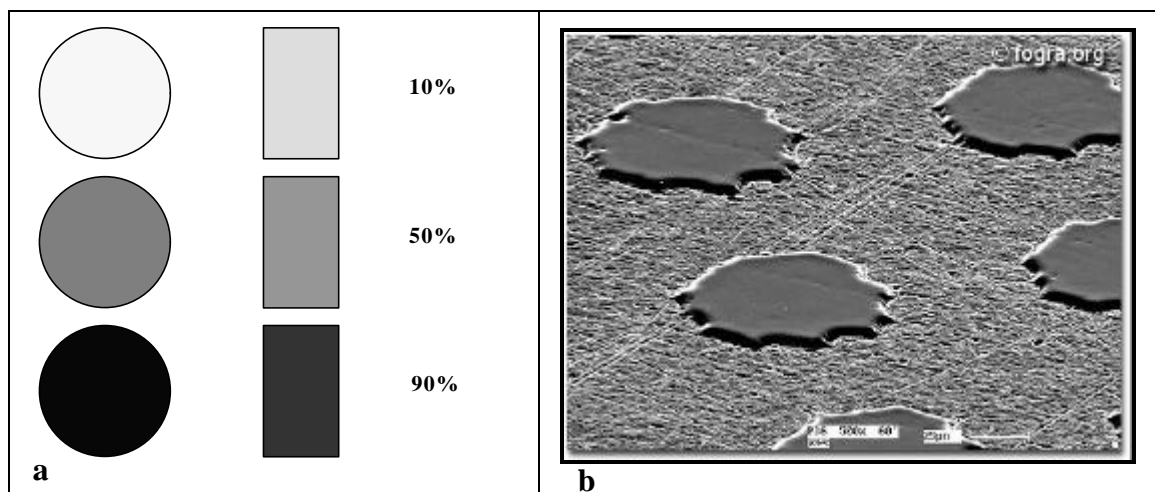
Figura 2 – (a) Área de contragrafismo repelindo a tinta; b) área de contragrafismo aceitando a solução de molhagem; c) área de grafismo aceitando a tinta; d) área de grafismo repelindo a solução de molhagem.

Vale ressaltar que, durante a impressão offset convencional, o trabalho de adesão entre a área de contragrafismo e a tinta é zero na fonte de solução. Tal fato é muito importante, pois significa que a tinta não pode ser transportada para área de

contragrafismo, o que constitui, o fator principal para o mecanismo de impressão convencional offset. A razão pela qual o trabalho de adesão deve ser zero é baseada na conclusão de que a área de contragrafismo molhada pela solução de molhagem obtém a mesma energia livre superficial da fonte de solução (STRÖM, 1993).

A goma arábica contém certa quantidade de ácidos orgânicos, que lhe conferem propriedades de adesão às áreas de contragrafismos da chapa. O ácido contido na solução libera os grupos carboxílicos (-COOH) do colóide, responsável pela aderência à chapa (ROSSI FILHO, 2004).

Ao realizar uma inspeção mais detalhada em uma figura impressa pelo processo offset, nota-se que a imagem é formada por uma linha de pontos com centros equidistantes, que são denominados halftone dot. Estes pontos variam em tamanho, portanto, quanto maior o ponto maior será a cobertura do substrato que produz áreas mais escuras e, quanto menor o ponto, áreas mais claras serão produzidas. A escala do tom e ponto apresentada na Figura 3, que representa três dos infinitos números de tons e os pontos necessários para reproduzi-los (CONNELL & REYNOLDS, 1962).



Fonte: Conell e Reynolds (1962)

Figura 3 – (a) Padrões dos halftone dot; b) detalhe do halftone.

Segundo Neto (1998a), a união de dois elementos tinta e papel é o que determina a qualidade do produto impresso. Muitas vezes, a partir do inter-relacionamento entre esses componentes, poderão surgir resultados inesperados, pois, numerosas reações

podem intervir no processo de impressão, se o papel e a tinta não estiverem harmonizados.

2.1.1. As tintas offset

As tintas offset são formuladas para impressão de superfícies planas, ou seja, as chapas são, geralmente, mais viscosas e encorpadas. Devido à existência de soluções ácidas no sistema de molhagem da máquina, os pigmentos e veículos devem ser resistentes a esta ação umedecedora. Além disso, as tintas offset devem ter forte intensidade, pois, a espessura da película depositada sobre o papel é mínima (NETO, 1998a).

As tintas litográficas offset são pastas complexas, em que um pigmento orgânico é suspenso em uma mistura base de resina e óleo. A aplicação da tinta é de, aproximadamente, 1 μ m a 2 μ m de espessura sobre a superfície revestida, o que é obtido por meio de uma série de rolos revestidos com borrachas (PRESTON et al., 2002).

Segundo Johansson et al. (1989), a constituição de uma tinta offset varia e, geralmente, dependerá das exigências do cliente. A composição básica pode ser observada na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição básica das tintas de impressão offset

Componentes	Conteúdo, %
Óleo mineral	25-35
Resina de alto peso molecular	20-30
Pigmento	10-20
Resina alquídica	0-30
Aditivos (ceras, etc.)	0-5

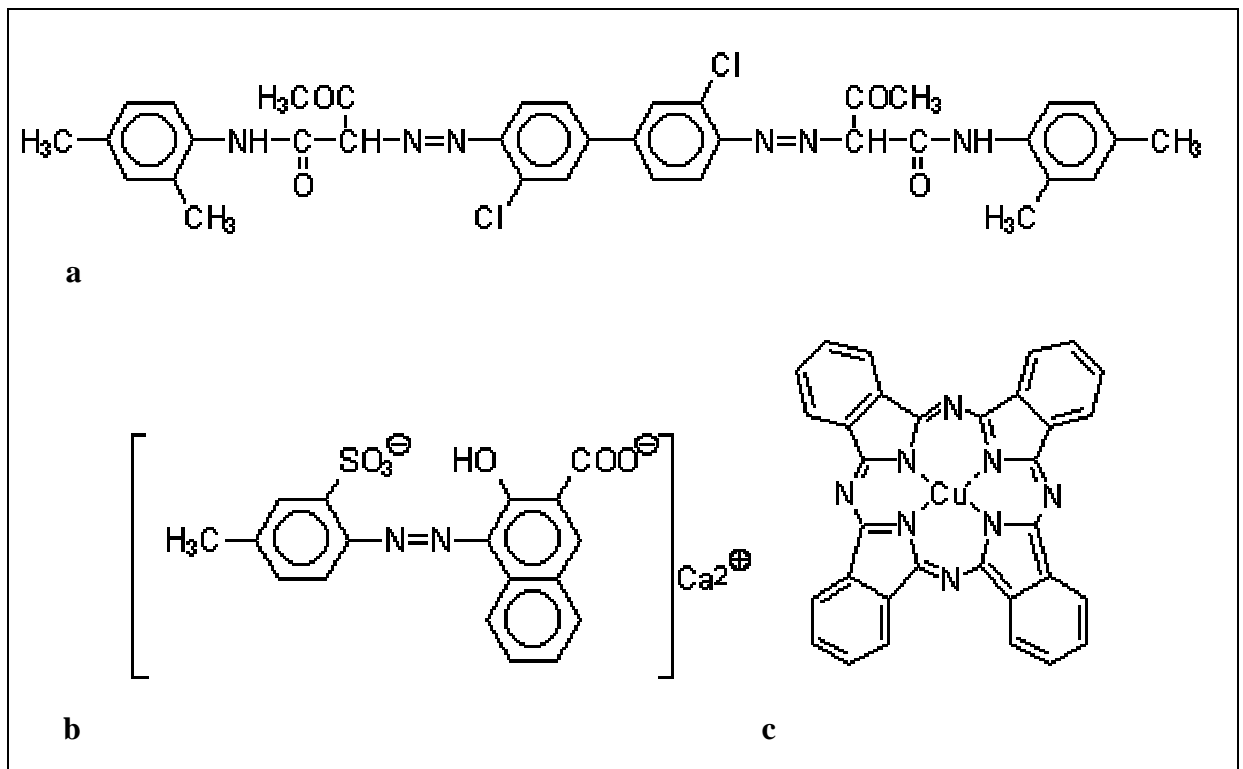
Fonte: Johansson et al. (1989).

As tintas gráficas são definidas como substâncias, que servem para imprimir. São obtidas a partir de uma mistura de pigmentos naturais ou químicos, com vernizes e produtos auxiliares como secantes e cargas que associam à fórmula. Os ingredientes sólidos devem ser moídos ou, completamente, dispersos no veículo (verniz). Em função do tipo de trabalho, papel empregado, máquina utilizada ou destino do impresso é escolhida a tinta cujas características são mais adequadas (NETO, 1997).

- Pigmentos- são materiais corantes sólidos que tingem o verniz e fornecem sua cor ao impresso. Um pigmento de boa qualidade deve possuir alto poder tintorial, isto é, conseguir forte intensidade de tom com a menor quantidade possível. Suas partículas devem ser pequenas e não abrasivas, pois, caso contrário, ocorreria efeito acentuado, que poderia apagar a imagem da chapa (NETO, 1997).

De acordo com sua origem, os pigmentos naturais são, em sua maioria, extraídos de rochas. Os pigmentos inorgânicos ou minerais são obtidos através de reações químicas e são classificados em brancos, amarelos, azuis ou verdes, dependendo de sua origem. Os pigmentos orgânicos apresentam estrutura molecular complexa e têm, como origem, as matérias-primas extraídas pela destilação do carvão de pedra (NETO, 1997).

As tintas de impressão são geralmente fabricadas com pigmentos orgânicos, que apresentam maior poder tintorial, densidade mais baixa e maior afinidade com solventes orgânicos do que os pigmentos minerais. Entre os mais utilizados (Figura 4), destacam-se os corantes azóicos (amarelos, alaranjados e vermelhos), que contém um grupo azo, –N=N– e também os azuis e verdes, derivados da ftalocianina, que possuem uma molécula bem estável devido aos anéis aromáticos (CUNHA, 2004).



Fonte: Cunha (2004)

Figura 4 - Estrutura química das tintas coloridas offset. (a) Amarelo -pigmento azo; b) magenta -pigmento litol; c) ciano -pigmento cobre ftalocianina.

- Veículo- é a parte da tinta na qual os pigmentos, secantes e modificadores estão dissolvidos ou em suspensão. Sua principal função é ajudar no transporte do pigmento através dos rolos até o papel, provocando, ao secar, a adesão do pigmento em forma de uma película sólida. O veículo é constituído por um ou mais vernizes, acrescidos ou não de solventes, conforme a tinta. Os vernizes são constituídos por óleo secante cozido, óleo com resina ou solvente com resina (NETO, 1997).

O veículo é composto por óleos penetrantes derivados do petróleo, usados em combinação com várias resinas, que lhe conferem as características adequadas de mordente e fluidez. Segundo Rossi Filho (2004), os veículos podem ser classificados de acordo com seus principais componentes em: veículos à base de óleos (vegetais ou minerais) contendo solventes voláteis em temperatura média ambiente; veículos à base de solventes em temperatura ambiente média e completamente sem óleos. Os veículos à base de óleo são utilizados nas tintas gordurosas tipográficas e offset, enquanto os veículos à base de solventes são utilizados nas tintas líquidas para impressão flexográfica e rotogravura.

O óleo vegetal mais utilizado é o óleo de linhaça, tipo secativo, que tem baixo custo. Além deste, são usados os óleos de soja, caju e outros. Os óleos minerais são obtidos do carvão e do petróleo. São do tipo não secativo, pois, não sofrem transformações em contato com o oxigênio do ar. Estes são utilizados, sobretudo, em tintas para impressão de jornais (ROSSI FILHO, 2004).

Na secagem dos óleos, ocorre a esterificação dos polióis e ácidos graxos, devido à oxidação das duplas ligações pelo oxigênio presente no ar. Os produtos da oxidação são grupos hidroperóxidos, que podem decompor e formar radicais livres. Estes podem reagir entre si e com o resto do ligante. O grau de ligação depende do tipo de poliol usado, sendo que o pentaeritrol produzirá uma maior ligação do que o glicerol devido à presença adicional de grupos hidroxilas (JOHANSSON et al., 1989).

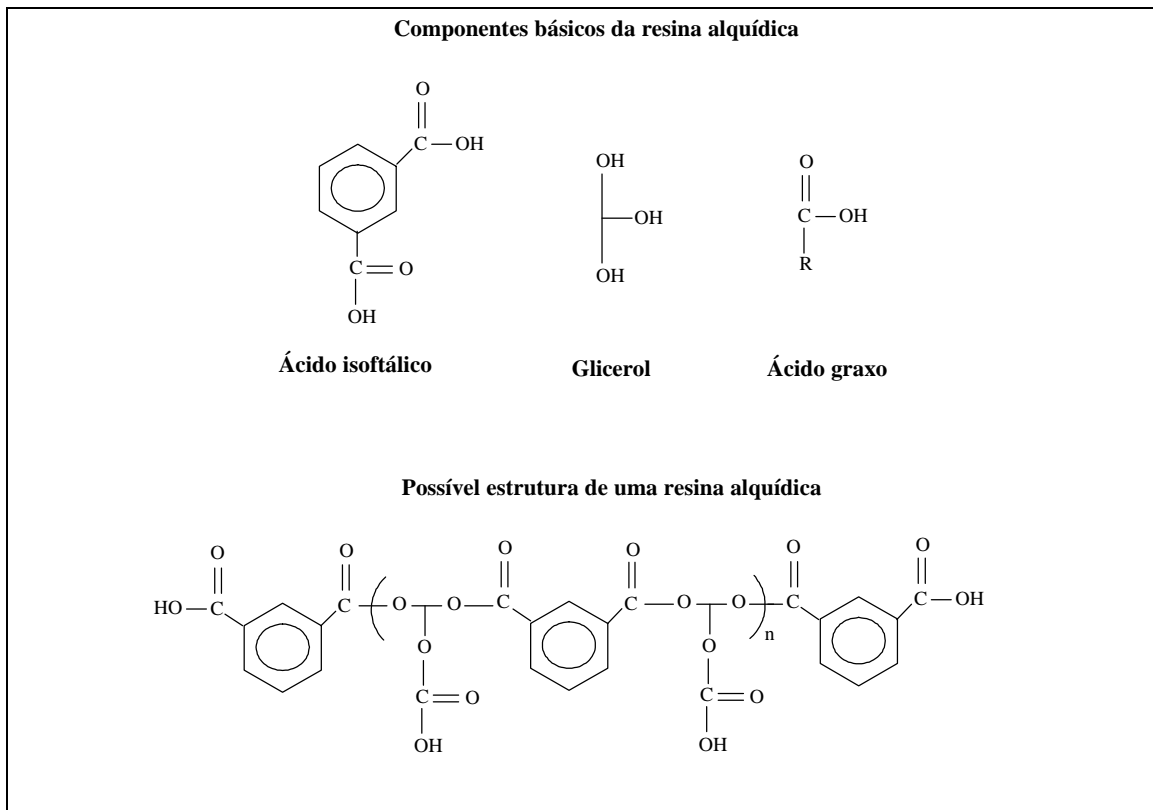
As resinas são polímeros de alto peso molecular, solúveis em solventes naturais ou sintéticos utilizados na composição das tintas. A resina natural mais utilizada é o breu. As resinas sintéticas são uma mistura complexa de produtos e podem ser alquídicas, maléicas, ftálicas, acrílicas, etc. (ROSSI FILHO, 2004).

Segundo Johansson et al. (1989), a resina alquídica é um poliéster, formado por um ácido dibásico (ácido ftálico), um poliol (glicerol, pentaeritrol, trimetilolpropano ou uma mistura dos dois) e ácidos graxos, principalmente ácidos insaturados de 18 carbonos, tais como os ácidos palmítico, esteárico, oléico, linoléico e ácidos resínicos (Figura 5).

- Secantes- quando o endurecimento dos óleos utilizados na fabricação das tintas ocorrerem com certa lentidão, há necessidade de adicionar algumas substâncias químicas à tinta para acelerar a secagem. Os melhores catalisadores da secagem são compostos de cobalto, manganês e chumbo (NETO, 1997).

- Modificadores e ceras- algumas tintas são constituídas apenas de pigmento, verniz e secante. No entanto, é comum, conforme os objetivos, que sejam adicionadas pequenas quantidades de materiais conhecidos como modificadores. Estas substâncias podem agir contra a formação de películas, reduzir o tom e dar outras propriedades de escoamento (NETO, 1997). As ceras são utilizadas, principalmente, para evitar o repinte

e para dar resistência contra o atrito. As mais utilizadas são as de parafina, abelha, carnaúbas, microcristalina e polietileno (ROSSI FILHO, 2004).



Fonte: Johansson et al. (1989)

Figura 5 - Possível estrutura de uma resina alquídica.

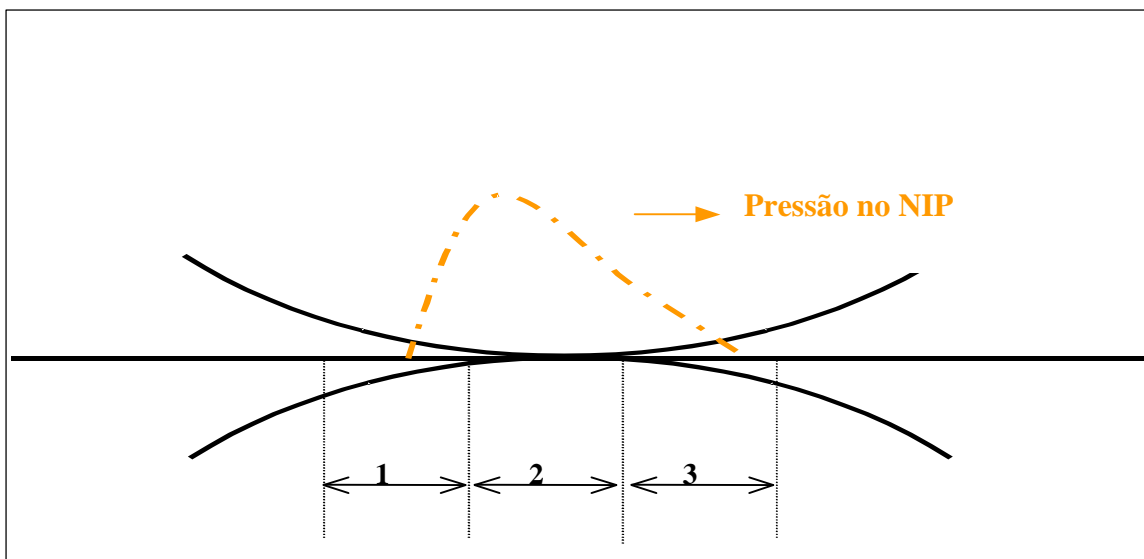
2.1.2. A transferência da tinta

Segundo Rossi Filho (2004), a quantidade de tinta transferida para o suporte depende das propriedades da tinta, do suporte e das condições de impressão, tais como velocidade, pressão de impressão e balanço água-tinta. A mínima quantidade de tinta necessária para cobrir inteiramente o suporte, numa dada condição de velocidade e pressão de impressão é chamada de entintamento crítico. Os fatores associados ao papel, que mais afetam a transferência da tinta, são a lisura, a porosidade e maciez.

As características reológicas da tinta, como a viscosidade, rigidez, tixotropia e tack também governam a transferência em geral. A baixa viscosidade e baixa rigidez melhoram a transferência, visto que favorecem a penetração imediata no suporte. A velocidade da impressora determina o tempo de contato entre a tinta e o suporte. A

pressão de impressão determina a área de contato. Quanto maior for o tempo e a área de contato, maior será a quantidade de tinta transferida para o suporte (ROSSI FILHO, 2004).

No NIP, a tinta e papel entram em contato por meio de uma força, que atua perpendicularmente aos rolos axiais, sendo que a pressão pode variar de 0,1-10MPa, causando, assim, uma deformidade no papel. A transferência da tinta ocorre em três etapas: contato e aderência, penetração e separação (Figura 6). O contato entre a tinta e o papel é o primeiro requerimento para que ocorra a transferência da tinta. Para isto, a energia superficial da tinta deve ser menor que a energia superficial do papel. A pressão no NIP causa a penetração da tinta através dos poros do papel, sendo que na saída ocorrerá a separação do filme de tinta (OITTINEN & SAARELMA, 1999).



Fonte: Oittinen e Saarelma (1999)

Figura 6 - Transferência da tinta para o papel. (1) Contato e aderência; 2) penetração; 3) separação.

Após ser transferida para o papel, a tinta deve solidificar rapidamente, a fim de evitar o espalhamento lateral ou a excessiva absorção da tinta pelo papel. A secagem da tinta ocorre em duas etapas: o assentamento, em que a tinta é convertida para forma semi-sólida; e a secagem propriamente dita, em que a tinta é convertida para a forma sólida (OITTINEN & SAARELMA, 1999). Em alta velocidade da impressora, o papel permanecerá no NIP durante 1ms, aproximadamente. Após a tinta ser imobilizada na superfície do papel, o filme de tinta se dividirá entre o papel e a blanqueta. Raramente,

este filme de tinta se separará uniformemente, sendo que, apenas, menos da metade disponível desta será transferida para o papel. Esta assimetria aumenta com a velocidade de impressão e com a espessura do filme de tinta (ASPLER, 1993).

As tintas tradicionais não contêm mecanismos externos de secagem, enquanto que as tintas heat-set possuem um alto teor de óleos voláteis, que são evaporados em um forno de temperaturas entre 200-300°C. No entanto, as tintas sheet-fed secam por oxidação do ligante, o que é um processo demorado, mas acelerado com a presença de radiação infravermelha (OITTINEN & SAARELMA, 1999).

A divisão do filme de tinta está, intimamente, ligada ao tack da tinta. O tack é uma das características mais importantes, pois controla a transferência da tinta na impressora, no papel, na habilidade de aceitar outro filme de tinta, bem como os danos na superfície do papel e no assentamento da tinta (ASPLER, 1993).

Algumas interessantes propriedades de tintas incluem a viscosidade, tack, comprimento, distribuição do tamanho dos pigmentos, comportamento da partícula acumulada, opacidade, cor, força da cor, brilho e taxa de secagem. Alguns destes parâmetros dependem da química coloidal. A viscosidade, o rendimento pontual e as propriedades tixotrópicas das tintas são importantes propriedades para fluxo e transferência das tintas. O tack da tinta é a medida de força ou energia requerida para separar o filme de tinta. Quando uma alta força é requerida para romper um filme de tinta, poderá ocorrer arrancamento no papel. O comprimento da tinta refere-se ao comprimento ao qual a tinta pode ser puxada antes do rompimento. Esta é função das forças coesivas da tinta e outras propriedades (BIERMANN, 1996).

Segundo Rossi Filho (2004), o tack, também chamado de pegajosidade, poder adesivo ou poder mordente, é a força necessária para dividir um filme de tinta em duas partes. Analisado, individualmente, é considerado a propriedade mais importante da tinta quanto à imprimibilidade. Quanto maior o tack, maior resolução dos pontos impressos e menor a tendência de emulsionamento. Os equipamentos utilizados para medir o tack das tintas operam sob condições controladas de temperatura e velocidade e são denominados tintômetros- inkometer, tack-o-scope. O fator limitante é a resistência do suporte ao arrancamento. Pode ser representado pela equação de Stefan:

$$F = \frac{v \times V \times A}{e^3} \quad (1)$$

em que,

F= força de divisão do filme de tinta;

v= velocidade da impressora;

V= viscosidade da tinta;

A= área coberta pela tinta; e

e= espessura do filme de tinta.

A penetração da tinta no papel é importante, tanto no momento do contato entre o papel e a blanqueta quanto durante a fase de fixação definitiva da tinta no papel (secagem). É função da estrutura do papel, que é constituído de um entrelaçamento de fibras, contendo um grande número de interstícios e canais chamados de poros. As características reológicas e tensoativas da tinta afetam a penetração, quando submetidas às forças capilares, devido a porosidade do papel, fazendo-a penetrar com certa rapidez e quase completamente nos poros do papel (ROSSI FILHO, 2002).

O funcionamento das tintas offset é afetado pelo material com que se está trabalhando. Geralmente, os papéis não revestidos (tipo offset) não apresentam dificuldades, enquanto os papéis revestidos (tipo couché) são propensos ao arrepelamento ou à absorção excessiva do veículo. Estes problemas podem ser reduzidos, escolhendo-se cuidadosamente os veículos, pigmentos e secantes (NETO, 1998b).

Segundo Altals (1997), o conceito de imprimibilidade aplica-se a um conjunto de características de um suporte e às interações entre este e os outros materiais, que intervêm em um determinado processo de impressão, possibilitando avaliar a aptidão do suporte no sentido de proporcionar impressos, em quantidade e qualidade desejadas, sob determinadas condições operacionais e ambientais.

No entanto, Fardim (2002a) afirma que imprimibilidade é um parâmetro relacionado ao nível de qualidade do papel impresso e refere-se à capacidade da folha em “aceitar”, uniformemente, as partículas sólidas de tinta, sem a formação de filmes com espessura irregular, o que provocaria manchas, além de uma satisfatória reprodução de imagens que contenham pequenas variações em tonalidade.

É primordial que seja analisada a imprimibilidade do papel, ou seja, a receptividade do papel em relação à tinta. Esta propriedade depende, principalmente,

das características superficiais e químicas da folha. A transferência, passagem da tinta da chapa impressora para o papel, depende de três fatores: papel, tinta e máquina. Quanto maior a lisura do papel, menos tinta será necessária para cobrir o papel. As tintas com menor viscosidade e rigidez favorecem a impressão e aumentam a penetração no suporte. Quanto menor for a velocidade da máquina, melhor será o decalque; no caso de ocorrer aumento da pressão, a penetração será forçada, o que também melhorará a transferência (NETO, 1998a).

Durante a impressão pelo sistema offset, comumente ocorre o arrepelamento (arrancamento), isto é, a descolagem de uma parte do suporte, fibras ou partículas da superfície do papel que ficam depositadas na blanqueta. Este fenômeno é acentuado com o aumento na velocidade de impressão, viscosidade, pressão e carga da tinta (NETO, 1998a).

Campos (1997) afirma que a limpeza superficial do papel assume, cada vez mais, importância no processo offset, pois, a qualidade de impressão, as grandes superfícies impressas, o brilho de acabamento e outros acentuam a necessidade de um bom nível desta característica. A falta de limpeza está relacionada a dois elementos de origem distinta: partículas estranhas à própria fabricação do papel, como as impurezas procedentes da pasta ou adquiridas durante o processo de fabricação; e partículas que, embora pertencentes à composição do papel, encontram-se livres ou facilmente desprendíveis em sua superfície, tais como fibras soltas, partículas de revestimento e outros.

Absorvência é a propriedade do papel expressa, como sendo a velocidade de penetração da tinta e a quantidade relativa que passa da superfície para o interior da folha, após a blanqueta da máquina offset ter depositado a película de tinta que forma a imagem. Devido à ação de filtragem, realizada pela rede de fibras do papel, a parte da tinta que penetra no interior leva poucas partículas sólidas; a maior concentração dessas partículas é notada na superfície do papel, durante a primeira fase da secagem (CAMPOS, 1997).

Tradicionalmente, a transferência de tinta da blanqueta para o substrato tem sido descrita por meio de evaporação do solvente da superfície da tinta para a atmosfera, criando uma camada pegajosa. Durante um experimento, foi observado que o tempo ótimo para uma maior porcentagem de transferência de tinta sem solventes ou óleos

variou de 7 s a 15 s, sendo que menores velocidades contribuíram para maior transferência de massa (PUDAS et al., 2004).

Segundo Havlínová et al. (2000), a formação do filme de tinta no papel por meio do processo de impressão é, substancialmente, influenciada pelas interações tinta-papel. A densidade óptica formada pelo filme de tinta, conseqüentemente, incorpora propriedades da tinta e do papel simultaneamente. A dependência da densidade óptica, OD, da concentração de tinta no papel, γ , pode ser descrita pela equação de Tollenaar-Ernst:

$$OD = OD_{\infty}(1 - \exp(-m \cdot \gamma)) \quad (2)$$

em que, a equação, OD_{∞} é a saturação da densidade óptica; m é um parâmetro dependente da distribuição dos pigmentos de tinta e das características do papel.

A penetração de materiais no papel ocorre por meio de poros e capilares, sendo estes importantes na formação do filme de tinta na superfície do papel. Em papéis revestidos, há baixa penetração e altos valores do parâmetro m . O processo de transferência de tinta da blanqueta para o papel pode ser descrito por modelos de equações como a de Walker-Fetsko:

$$Y = A_{wF} [b_{wF} B_{wF} + f_{wF} (x - b_{wF} B_{wF})] \quad (3)$$

$$A_{wF} = 1 - \exp(-k_{wF} x)$$

$$B_{wF} = 1 - \exp(-x / b_{wF})$$

em que, x é a concentração da tinta na blanqueta, antes da transferência; y é a concentração de tinta transferida para o papel; k_{wF} é a constante relacionada com a maciez do papel; b_{wF} é a capacidade de imobilização do papel, nas condições de impressão dada; f_{wF} é o coeficiente de penetração; A_{wF} é o fator contato; e B_{wF} é o fator de imobilização (HAVLÍNÓVÁ et al., 2000).

Segundo Biermann (1996), as tintas podem aderir ao papel por meio de diferentes mecanismos, tais como: absorção, evaporação, oxidação, UV, infravermelho, precipitação, gelatinização, ou resfriamento.

- Absorção- a absorção de veículos hidrocarbonetos no substrato papel ocorre por ação de capilaridade. Os óleos são rapidamente absorvidos pelo papel e os pigmentos ficam na superfície, fracamente, ligados. Este tipo de tinta é usado na impressão de jornais.
- Evaporação- a evaporação acontece no processo de secagem de todas as tintas usadas em máquinas rotativas, exceto tintas para jornais e rotativas sem forno (Coldset). Em tintas que contem solventes (álcool, hidrocarbonetos, água, etc.) é necessário que estes evaporem para que os pigmentos e resinas assentem no suporte. Este é usado em revistas e catálogos, quando se utiliza o sistema de impressão litográfico ou offset.
- Polimerização oxidativa- os vernizes formulados com óleos secativos (óleo de linhaça, óleo de soja, etc.) reagem com o oxigênio do ar para formar hidroperóxidos. Na presença de metais pesados (sais de cobalto ou manganês) ocorre catalização da reação e os hidroperóxidos formarão radicais livres que reagem com outra molécula de óleo, formando, assim, uma cadeia. À medida que as cadeias aumentam, a tinta torna-se cada vez mais fluida e, quando a reação termina, a tinta está completamente seca.
- Polimerização induzida por radiação ultravioleta- a radiação causa a cura de monômeros e pré-polímeros de veículo formando polímeros. Este método não tem muito uso com papel, mas freqüentemente são usados em substratos como metais ou plásticos.
- Infravermelho, precipitação, gelatinização, ou resfriamento- são utilizadas em impressões à laser e fotocópias.

2.1.3. Interações entre papel e tintas de impressão

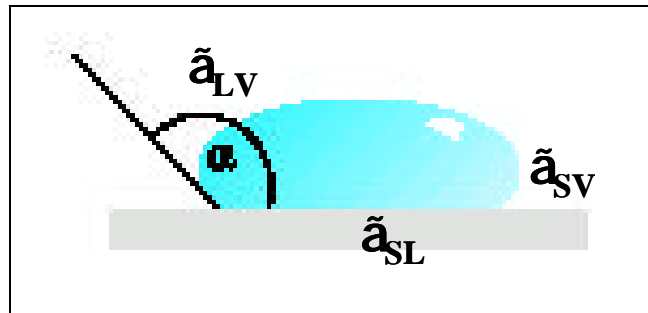
As interações entre as tintas de impressão e o papel envolvem um grande número de fenômenos de superfícies. Os parâmetros de imprimibilidade são afetados pela estruturação física da superfície da folha, como a rugosidade e as propriedades físico-químicas de superfície, tais como a adesão e energia livre superficial. Outros parâmetros como gramatura, espessura, opacidade, alvura, brilho, formação e resistências físico-mecânicas também afetam a imprimibilidade (FARDIM, 2002b).

Segundo Fardim (2002b), a modificação da superfície do papel base visando aumentar a adesão com a camada de revestimento, bem como o desenvolvimento de formulações de revestimentos e de tintas de impressão podem ser aprimoradas, aplicando-se o conceito de engenharia de superfície. Para melhor adesão entre tinta e papel, os parâmetros termodinâmicos devem ser devidamente combinados, considerando o tipo de impressão e o tipo de revestimento.

Rao e Stenius (1998) propuseram um simples conceito para classificação das propriedades de liberação das tintas de impressão do papel, no processo de destintamento. A tinta seca é dividida em três camadas ou zonas: uma camada primária (P), que é fixada diretamente ao papel (adesão entre papel e tinta); uma camada secundária (S) que secou aderida e, conseqüentemente, é relativamente bem ligada à camada primária (forças coesivas na tinta); e uma terceira camada terciária (T), que consiste de uma tinta ligada, livremente, que secou rapidamente e, por esta razão, não formou uma estrutura bastante coerente.

Durante o processo de destintamento, se nenhum produto químico for adicionado, somente uma pequena quantidade de tinta separará da superfície do papel, quando sujeito à uma força mecânica. Assim, a separação ocorrerá principalmente a partir da camada mais externa (T). Quando um surfactante é adicionado, pode-se observar o soltamento da tinta na camada mais coerente (S), reduzindo-se assim, a espessura da tinta. Rao e Stenius (1998) comprovaram que esta separação ocorre mais facilmente com a adição de poliamida, provavelmente, devido à natureza hidrofóbica de sua superfície. A aplicação de uma força mecânica aumenta o soltamento da tinta. Quando a temperatura do sistema e a concentração do surfactante aumentam, o soltamento da tinta aumenta, significativamente, pois, estes parâmetros podem influenciar na cinética da reação.

Segundo Lyne (1993), um trabalho de adesão (W_A) entre um líquido e uma superfície sólida (Figura 7), pode ser representado pela equação 4.



Fonte: Lyne (1993)

Figura 7 - Interações entre uma superfície sólida e um líquido.

$$W_A = \gamma_{LV} + \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (4)$$

em que, γ é o símbolo da tensão superficial; e os subscritos L, V e S denotam líquido, vapor e sólido, respectivamente.

A química de superfície do papel influencia as propriedades de absorção de água e as interações entre a superfície do papel e a tinta de impressão. Energia superficial é uma propriedade, que determina o modo como as fases líquida e sólida interagem. A energia superficial total pode ser dividida em diferentes componentes, como polar e dispersão, devido a diferentes interações eletrostáticas. Interações químicas como ácido e base são, também, envolvidas (LYNE, 1993). Ultimamente, tem sido comum a partição do trabalho de adesão em interações dispersivas e ácido-base, conforme proposto por van Oss, ou

$$W_A = 2 \left[\left(\gamma_s^d \gamma_L^d \right)^{\frac{1}{2}} + \left(\gamma_s^\ominus \gamma_L^\bullet \right)^{\frac{1}{2}} + \left(\gamma_s^\bullet \gamma_L^\ominus \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (5)$$

em que, γ é o símbolo da tensão superficial; e os subscritos d, \bullet e \ominus denotam a contribuição forças dispersivas, basicidade (doador de elétrons) e acidez (receptor de elétrons), para a energia superficial.

Segundo Forsström (2004), as interações entre celulose e tinta podem ser do tipo física. Um amplo contato molecular entre a tinta e o substrato de celulose pode aumentar a probabilidade de reações químicas, tais como as reações oxidativas. Do ponto de vista termodinâmico, a separação da tinta na celulose pode ser obtida como uma mudança na energia total W_{cat} , o que está associado com a liberação de tinta na celulose em água, podendo ser calculada como

$$W_{cat} = \gamma_{ta} + \gamma_{ca} - \gamma_{ct} \quad (6)$$

em que, γ_{ta} , é a energia interfacial entre tinta e água; γ_{ca} , é a energia interfacial entre celulose e água e γ_{ct} é a energia interfacial entre celulose e tinta.

Conhecendo estas propriedades superficiais, pode-se calcular a mudança da energia interfacial a partir da Equação (6). Ao proceder à mudança na superfície da celulose, tornando-a mais hidrofóbica, aumenta-se tanto a energia interfacial entre a celulose e a água quanto celulose e tinta, o que indica menos energia requerida para separar a tinta da celulose, pois, a quantidade de grupos hidroxilas é menor e diminuem a quantidade de ligações de hidrogênio entre a tinta e a celulose (FORSSTRÖM, 2004).

Além da energia superficial e das propriedades químicas da superfície, a aspereza superficial também influencia no ângulo de contato. Uma alta absorção do papel pode contribuir para um erro de medida. A interação entre papel e líquido abrange os seguintes processos: umedecimento, espalhamento e penetração capilar; penetração pressurizada e difusão no interior da parede celular e inchamento (LYNE, 1993).

O umedecimento pode ser considerado como um fenômeno de adesão interfacial entre um líquido e uma superfície sólida. Há dois tipos básicos de interações intermoleculares, que contribuem para o umedecimento e adesão: forças dispersivas e ácido-base. Forças dispersivas são atrações fracas entre dipolos, tipo Van der Waals, que são interações apolares, em que um campo eletromagnético criado por flutuações randômicas, no momento dipolar de uma molécula, induz uma flutuação correspondente na molécula vizinha e atraindo-a através de uma fase ligada líquido-sólido. Em contraste, interações ácido-base envolvem envoltório fixado de densidades de elétrons, ou elétron doador-receptor trocam entre duas moléculas de lados opostos da fase ligada.

Estas interações são muito mais fortes do que aquelas das forças dispersivas, porém agem em escala menor que 5 Angstroms e, por esta razão, requerem uma conformação íntima entre o líquido e a superfície sólida (LYNE, 1993).

Segundo Lyne (1993), o espalhamento é considerado como energeticamente favorável, quando uma rede de energia superficial é diminuída por cobertura de um sólido com um líquido. Tal fato representado pela equação de espalhamento de Yong, ou

$$S = W_A - W_C = \gamma_{SV} - \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (7)$$

em que, S é o coeficiente de espalhamento; e W_C é o trabalho de coesão, que é igual a duas vezes o valor de γ_{LV} .

Lyne (1993) afirma que a ultra-estrutura da parede das fibras consiste de regiões amorfas e ordenadas. A água pode, prontamente, penetrar nas regiões amorfas, em que a celulose e hemiceluloses comportam-se como um gel e incham na proporção de água absorvida. O aumento do refino, adição de finos ou catiônicos aumentará a higroexpansão, enquanto que aditivos irá interromper as ligações interfibras e diminuir a higroexpansão.

A higroexpansão é particularmente indesejável durante a impressão, podendo levar a um ruim registro dos pontos impressos, especialmente na região transversal da máquina de impressão, bem como problemas no manuseio causados por ondulações e rugas e dificuldades de manutenção. Uma causa de higroexpansão é a absorção de soluções aquosas de molhagem (ROSSI FILHO, 2002).

Com o aumento na tendência do uso de tintas à base de água, vem aumentando a pressão para minimizar a higroexpansão. Uma solução mais prática para a higroexpansão consiste em limitar o inchamento das fibras por meio de tratamento químico, tal como a esterificação dos grupos carboxilas e acetilas da polpa, que pode levar à redução em até 50% do inchamento. Entretanto, este tratamento deve ser realizado após a secagem do papel, para evitar a perda da força das ligações interfibras (LYNE, 1993).

2.2. Os elementos de vasos

As angiospermas dicotiledôneas são vegetais mais evoluídos e, correspondentemente, sua composição anatômica é bem mais especializada e complexa do que as gimnospermas. O principal elemento de diferenciação é o vaso. Vaso é um conjunto normalmente axial de células sobrepostas (elementos vasculares), formando uma estrutura tubiforme contínua de comprimento indeterminado, cuja função é a condução ascendente de líquidos na árvore (BURGER & RICHTER, 1991).

Para permitir a circulação de substâncias líquidas, os elementos vasculares possuem extremidades perfuradas e denominadas como placas de perfuração, que, conforme o aspecto de descontinuidade, podem ser do tipo: múltiplas ou simples. O tipo de placa de perfuração e os aspectos dos elementos de vasos são características, relacionadas ao estágio de evolução do vegetal e à adaptação deste às condições ambientais (BURGER & RICHTER, 1991).

Os elementos de vasos são, prontamente, eficazes na condução de grande volume de água, sendo que os vasos mais largos desempenham melhor esta função. O comprimento do elemento de vaso não é tão importante para condução. Uma célula muito larga e muito comprida poderia ser tão grande que seu crescimento e a diferenciação poderiam ser lentos e difíceis, o que pode também explicar por que os traqueídeos, que são compridos, tendem a ser estreitos (MAUSETH, 1988).

Segundo Mauseth (1988), a parede secundária do elemento de vaso não se envolve totalmente com a parede primária, como acontece em fibras e traqueídeos. Os padrões de formação de parede secundária podem ser: anular, helicoidal, escalariforme, reticulado e pontuações circulares. O tipo anular é o mais simples, porém como não é muito forte pode se colapsar facilmente. O tipo helicoidal é similar ao anular e a formação acontece com uma ou duas hélices. No tipo escalariforme, pelo menos metade da parede primária é coberta, o tipo reticulado não é tão regular quanto o anterior, e podendo apresentar componentes mais verticais. O tipo de pontuações circulares envolve o máximo de cobertura da parede primária pela parede secundária, proporcionando o máximo de força contra colapso, porém deixa o mínimo de área livre para condução de água.

Na seção transversal, os vasos recebem o nome de poros, sendo que sua distribuição, abundância, tamanho (diâmetros variando de 20 a 500 μ m) e agrupamentos

são características importantes para a identificação de espécies e propriedades tecnológicas da madeira (massa específica, comportamento na secagem e impregnação). Na impregnação de preservativos ou durante processos de polpação, é importante que estes poros não estejam obstruídos por tilos, gomas, resinas ou óleos-resina (BURGER & RICHTER, 1991).

O tipo de porosidade da madeira é uma característica anatômica suscetível a variações provocadas pela adaptação da planta às condições ecológicas. Árvores que possuem densa folhagem e crescem em regiões de estações anuais bem definidas, comumente apresentam porosidade em anel, devido à necessidade de grandes poros, no início do período, para suprir as exigências fisiológicas de uma grande copa, como o carvalho (BURGER & RICHTER, 1991).

Segundo Marton e Agarwal (1965), as dimensões dos elementos de vasos variam entre as estações de inverno e verão. No verão, a atividade metabólica é mais elevada, pois ocorre maior multiplicação celular, enquanto no inverno a atividade metabólica diminui, aumentando, assim, a deposição de camadas nas paredes celulares. Na Tabela 2, são mostradas as dimensões dos elementos de vasos, em distintas espécies vegetais, no inverno e verão.

Tabela 2 - Dimensões médias dos elementos de vasos em madeiras de folhosas

Espécie	Vasos	Vasos			
		Inverno		Verão	
	Volume (%)	Diâmetro (µm)	Espessura. de parede (µm)	Diâmetro (µm)	Espessura. de parede (µm)
<i>Quercus alba</i> L., carvalho branco	16,1	246	4,6	44	2,9
<i>Betula lutea</i> Michx., vidoeiro amarelo	21,4	103	4,1	79	3,7
<i>Betula papyrifera</i> vidoeiro de papel	10,6	75	2,8	52	2,6
<i>Populus deltoides</i> Bartr., choupo-do-canadá	33,0	87	2,7	46	2,1
<i>Populus grandidentata</i> Michx., álamo	33,8	89	2,8	30	2,6

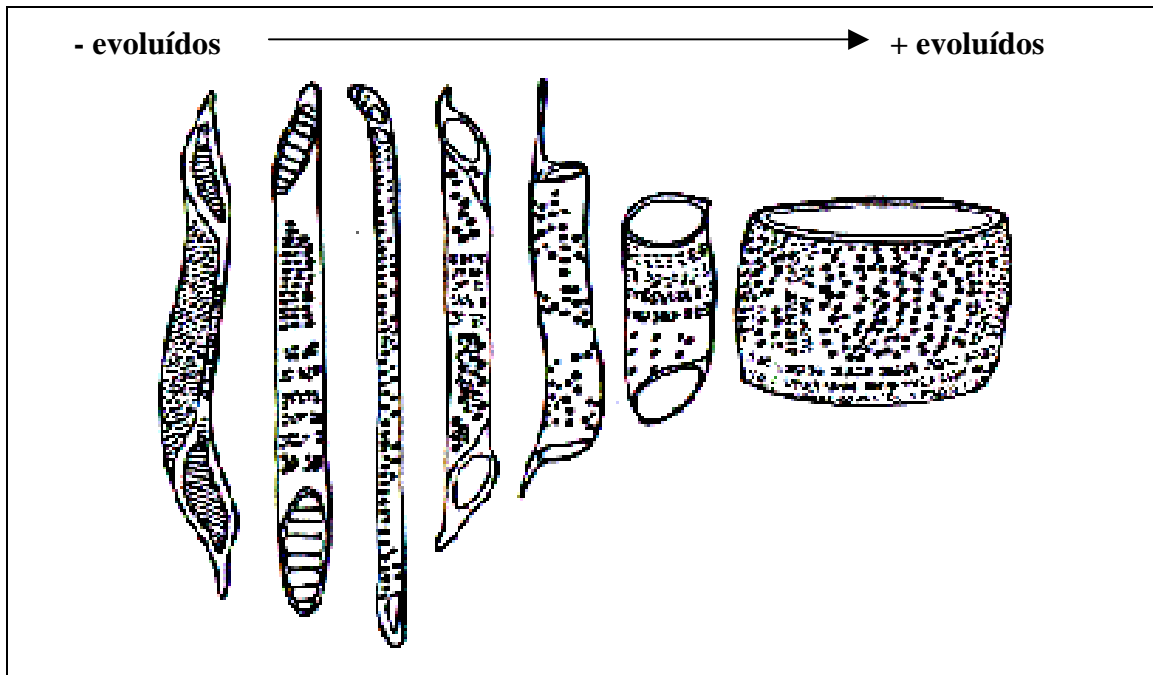
Fonte: Marton e Agarwal, 1965.

Os vasos podem apresentar 10-50% do volume da madeira, dependendo da espécie de folhosas. O diâmetro do vaso varia entre 50µm e 500µm. A parede celular dos elementos de vasos não tem sido muito estudada; aparentemente, assemelha-se àquela das fibras. A parede celular dos elementos de vasos são, também, constituídas de três camadas de fibrilas, que variam o ângulo helicoidal em volta de um eixo axial. A parede celular assemelha-se àquela encontrada nas fibras, embora seja bastante desordenada devido a falhas tanto na superfície radial quanto tangencial (MARTON & AGARWAL, 1965).

Na Figura 8, observa-se os elementos de vasos presentes em diversas espécies. Sabe-se que, ao longo da evolução das espécies vegetais, os elementos de vasos que, inicialmente, apresentavam maior comprimento, menor largura e placas de perfuração do tipo múltiplas foram evoluindo de forma a ter menor comprimento, maior largura e placa de perfuração simples. Desta forma, o transporte de seiva na árvore tornou-se mais eficiente. No entanto, esta evolução passou a acarretar, no processo de fabricação do papel, diversos problemas de ligações na formação do papel (BURGER & RICHTER, 1991).

Em geral, a parede secundária e lamela média dos elementos de vasos de uma folhosa contêm unidades de lignina do tipo guaiacil, enquanto a parede secundária das fibras e as paredes celulares das células de parênquima contêm uma mistura de unidades de guaiacil (G) e siringil (S) (Fergus e Goring, 1970, citado por MARTON et al., 1979). No caso de Birch, a razão G:S das paredes secundárias dos vasos foram encontradas na ordem de 88:12, enquanto, nas paredes das fibras, esta razão foi de 12:88 e nas paredes das células de parênquimas foi de 49:50 (Saka e Goring, 1988, citado por MARTON et al., 1979).

Os elementos de vasos apresentam diversas influências na fabricação de celulose e papel. Na polpação da madeira, os poros são responsáveis por maior rapidez na distribuição do licor de cozimento nos cavacos, razão pela qual, a penetração do licor de cozimento é muito mais eficiente em folhosas. No caso da fabricação de papéis, os vasos podem causar o depósito de “pitch” tanto na superfície da folha, devido à presença de extrativos em seu interior, quanto em equipamentos, causado principalmente pela presença de cálcio em seu interior (BURGER & RICHTER, 1991).



Fonte: Burger e Richter (1991)

Figura 8 - Evolução dos elementos de vasos.

2.2.1. O fenômeno “vessel picking”

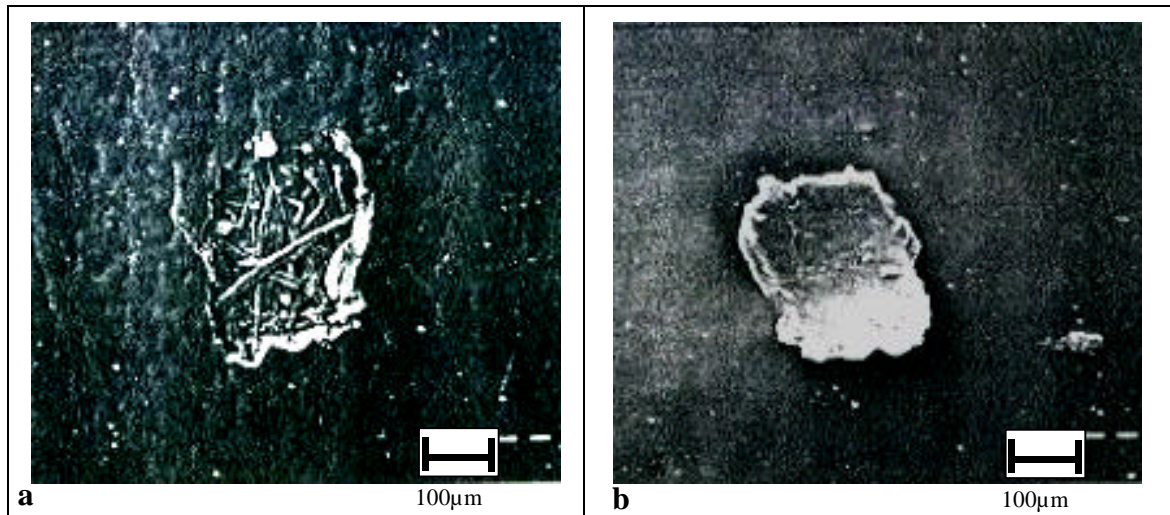
Segundo Conell e Reynolds (1962), o papel deve ter coesão suficiente ou força de ligação que resista ao puxamento da tinta. Se o papel for revestido, as partículas da camada do revestimento devem se ligar, apropriadamente, à camada de fibras.

Devido ao modo de formação do papel, seus lados apresentam estruturas diferentes. Quando a suspensão aquosa de fibras, cargas minerais, ligantes e outros aditivos fluem sobre a tela da máquina de papel, o lado em contato com a tela perde finos e partículas de carga mineral. Por esta razão, o lado tela é mais resistente ao arrancamento, ocorrendo, portanto, menor desprendimento e proporcionando uma maior imprimibilidade (REDKO, 1983).

Na Figura 9, observa-se o arrancamento do elemento de vaso em papel revestido. No local, onde um vaso é removido da superfície do papel, existe pouco ou nenhum revestimento presente, pois, o vaso age como uma barreira, prevenindo a penetração do revestimento na estrutura do papel. Entretanto, somente no arrancamento do próprio revestimento, nota-se que parte do revestimento fica na superfície, pois, uma camada significativa penetrou na estrutura do papel (Figura 10) (COLLEY et al., 1986).

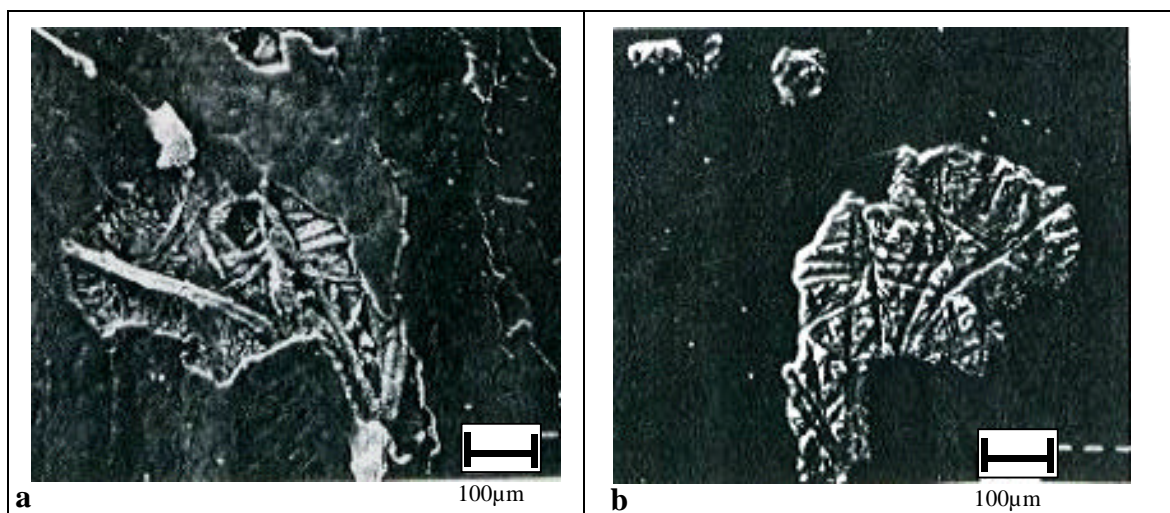
Após a descoberta deste fenômeno, é possível identificar a natureza do arrancamento, usando um microscópio de luz com baixo ângulo de iluminação. Os

revestimentos arrancados têm tendência a brilhar mais que os arrancamentos de vasos. A observação em várias amostras mostrou que, nos arrancamentos ocorridos, 33% foram devidos aos arrancamentos de vasos, 32% aos arrancamentos do revestimento e 35% devido ao arrancamento de fibras revestidas (COLLEY et al., 1986).



Fonte: Colley et al. (1986)

Figura 9 – (a) Arrancamento de vaso em papel revestido; b) elemento de vaso transferido para a blanqueta.



Fonte: Colley et al. (1986)

Figura 10- (a) Arrancamento do revestimento; b) fragmento do revestimento removido.

Segundo Ohsawa (1988), a celulose proveniente de espécies tropicais causa vários problemas no processo de fabricação de papel, atribuindo qualidade inferior aos produtos devido à estrutura particular da madeira e seus componentes químicos. Os

elementos de vasos podem armazenar extrativos no lúmen, principalmente nas tiloses. Durante a fabricação do papel, os extrativos podem desprender-se e causar deposições nos equipamentos, além de pintas no papel. Alguns problemas como o “vessel picking” podem ocorrer durante o processo de impressão.

O termo “vessel picking” refere-se a um fenômeno, em que alguns elementos de vasos presentes na superfície do papel tendem a ser removidos pela adesão com a tinta de impressão, criando, assim, pontos falhos na superfície impressa (OHSAWA, 1988).

De acordo com Shallhorn e Heintze (1997), o fenômeno “vessel picking” em papéis de impressão offset não revestidos são caracterizados pelo aparecimento de pequenos pontos brancos, que ocorrem em intervalos mínimos durante a impressão. Estes defeitos aparecerão, exatamente, na mesma área da impressão durante centenas de impressões. No entanto, eventualmente, vão tornando-se menores e menos intensos até desaparecerem. O formato desses pontos brancos pode ser tanto alongado quanto quadrado, com uma dimensão da ordem de 1 mm ou menos.

A observação microscópica da impressão revela que, após o arrancamento do elemento de vaso, o defeito na impressão é simplesmente uma falha na transferência da tinta sobre papel e não uma repetição do arrancamento. Essas falhas nos pontos podem ser causadas pela presença dos elementos de vasos na blanqueta, impedindo a transferência de tinta. A frequência desses arrancamentos, em uma área em torno de 9000m^2 , tem sido observada em apenas 2000 folhas impressas (SHALLHORN & HEINTZE; 1997).

De acordo com os resultados obtidos em um estudo de controle de qualidades de papéis de impressão offset não revestidos, um grande número de pequenas áreas brilhantes na estrutura da folha apresentam alta quantidade de tinta. Esses pontos brilhantes foram identificados como elementos de vasos na superfície do papel. Esta observação mostra que os elementos de vasos não apresentam problemas quanto à aceitação de tinta em sistema offset (SHALLHORN & HEINTZE; 1997).

Segundo Heintze e Shallhorn (1995), a idade do cavaco determina a tendência do arrancamento. Nas espécies estudadas, poplar e beech, cavacos mais velhos apresentaram maior tendência de “vessel picking”. Isto pode ser explicado pela melhor ligação entre vasos e fibras, em cavacos mais frescos.

Na superfície do papel, onde os elementos de vasos são removidos, pode-se observar pouco ou nenhum revestimento presente, pois, os elementos de vasos têm se comportado como uma barreira ao revestimento dentro da estrutura do papel. Por outro lado, a remoção do revestimento deixa uma superfície com uma camada de revestimento, que havia penetrado na estrutura do papel. Após a descoberta deste efeito, foi possível a identificação dos “pickouts”, usando-se microscopia de luz com baixo ângulo de iluminação. Devido à presença de revestimento na base do papel, os “pickouts” tendem a brilhar mais do que os “pickouts” de elementos de vasos (COLLEY. et al., 1986).

O arrancamento é um fenômeno, que acontece quando a resistência superficial do papel é inferior à força de separação da película de tinta entre a blanqueta e o papel. A ação é tanto mais acentuada quanto maiores forem o tack da tinta, a pressão da impressão e a velocidade da impressora. Dependendo da intensidade, recebe as seguintes designações: arrepelamento, arrancamento ou delaminações. Em qualquer caso, a qualidade do impresso é prejudicada, apresentando pontos brancos nas áreas de grafismos, enquanto as películas arrancadas prendem-se e acumulam-se sobre a blanqueta e a chapa, sendo, então, transferidas para os sistemas de molhagem e entintagem, provocando uma série de transtornos (ROSSI FILHO, 2002).

2.2.2. Métodos utilizados na redução de arrancamento de elementos de vasos

Na literatura, tem sido mencionado que o refino da polpa é importante na redução do arrancamento. Existe uma significativa redução deste fenômeno, quando se aumenta o refino, sendo mais evidente em refino com altas consistências. O arrancamento de elementos de vasos decresce, rapidamente, com a diminuição do freeness, isto é, com o aumento da energia usada no refino (HEINTZE & SHALLHORN, 1995).

De acordo com Colley (1975), a significativa redução no número de arrancamentos com o aumento no grau de refino pode ser devido a dois efeitos complementares. Por um lado, o grau de consolidação das fibras nas folhas aumenta com o refino, devido ao aumento na flexibilidade das fibras e na melhora da força de ligação interfibras, resultando uma melhor ligação do elemento de vaso com a matriz.

Em segundo lugar, a força de ligação entre fibras e elementos de vasos em seus pontos de contato aumentará com o refino, assim como dificultará a remoção dos elementos de vasos.

Colley (1975) ainda relata que o refino reduz o tamanho dos elementos de vasos e aumenta a sua habilidade em ligar-se com às fibras, prevenindo que eles sejam arrancados da superfície do papel. É claro que, em determinadas espécies, como *Dillenia schlecter*, que apresentam uma fração rica em largos elementos de vasos, pouca energia de refino é capaz de reduzir a tendência de arrancamentos.

Para um determinado nível de refino, observa-se um decréscimo nos arrancamentos com o aumento na consistência da polpa, em que pode ser observado um maior fibrilamento tanto das fibras quanto dos elementos de vasos. Essas mudanças morfológicas dos componentes da polpa podem resultar uma maior força de ligação dos elementos de vasos às fibras, bem como uma baixa tendência ao arrancamento. (OHSAWA et al., 1984; HEINTZE & SHALLHORN, 1995).

Mukoyoshi et al. (1986) realizaram estudos experimentais com hidrociclones, para separação dos elementos de vasos das fibras em algumas espécies tropicais de Hardwood. A separação de elementos de vasos, que proporcionam uma ampla área projetada e baixa razão L/D (razão entre o lado mais comprido-L e lado mais curto-D), foi mais eficiente na saída do rejeito do hidrociclone.

A eficiência da separação varia de acordo com a espécie florestal, devido às diferenças no formato (L/D) e tamanho (área projetada) dos elementos de vasos. Polpas contendo muitos elementos de vasos delgados (alta razão L/D) tiveram uma baixa eficiência na separação. Além disso, a eficiência de separação decresce com o aumento na consistência da polpa, classificada em hidrociclone. Isto é devido ao desenvolvimento de flocos de fibras no equipamento, quando operado em alta consistência, o qual pode retardar a decantação dos elementos de vasos (MUKOYOSHI et al., 1986; OHSAWA et al.; 1984).

2.3. Análise térmica

A análise térmica foi definida por Mackenzie como sendo “um grupo de técnicas no qual uma propriedade física de uma substância e,ou seus produtos de reação é

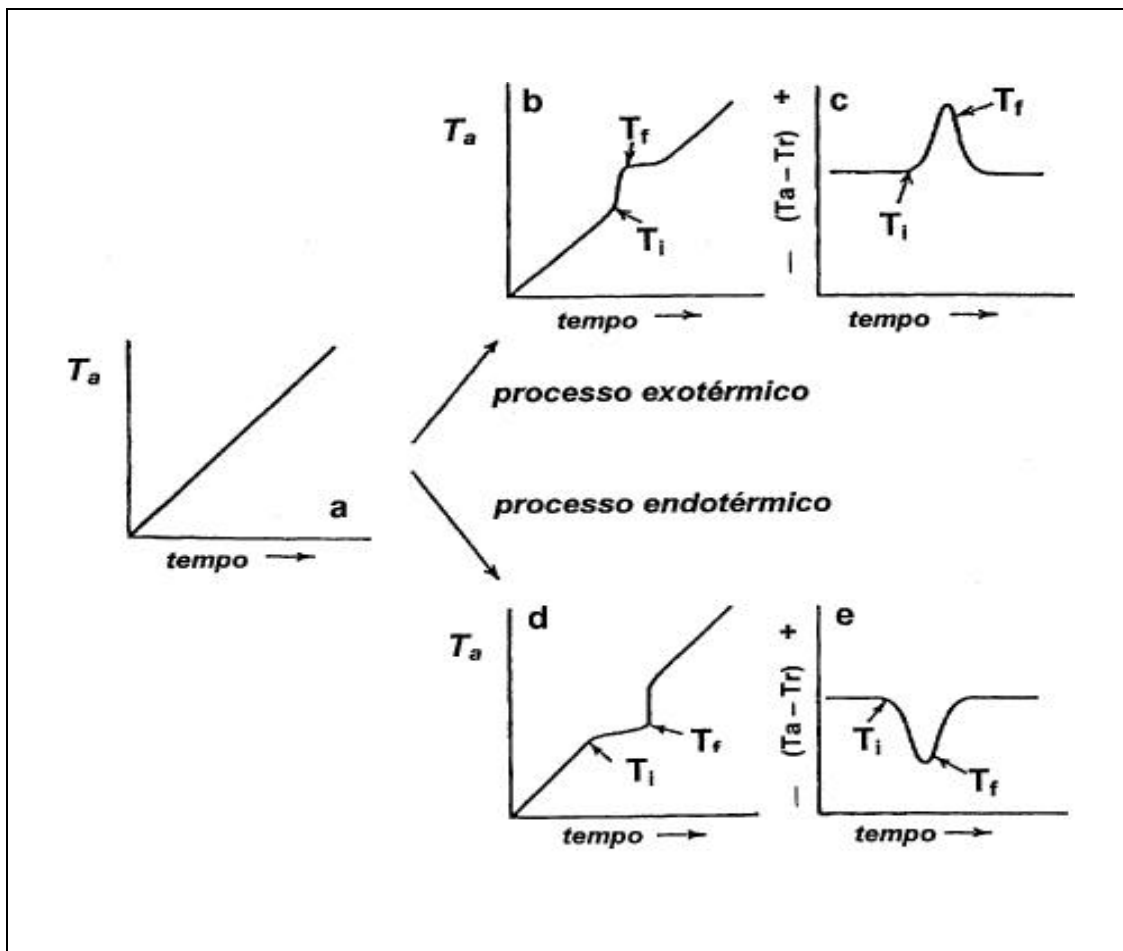
medida, enquanto a amostra é submetida a uma programação de temperatura”. Dentre as técnicas termoanalíticas mais utilizadas, encontra-se: a Análise Diferencial Térmica (DTA - do inglês “Differential Thermal Analysis”), em que se acompanha a variação de temperatura da amostra em relação a um material inerte de referência; e a Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC - do inglês “Differential Scanning Calorimetry”), em que se acompanha a variação da energia entre a amostra e a referência. A nomenclatura e as abreviaturas mencionadas seguem o padrão sugerido por Ionashiro & Giolito, para a língua portuguesa, segundo recomendação da Associação Brasileira de Análise Térmica e Calorimetria – Abratec (BERNAL et al., 2002).

Historicamente, as curvas de aquecimento de Le Chatelier acompanham a variação da temperatura de uma amostra em função do tempo, enquanto a mesma é aquecida. Caso não ocorra fenômeno físico ou químico com a amostra, observa-se uma reta para a variação de temperatura em relação ao tempo (Figura 11a). Havendo liberação de calor, processo exotérmico, verificava-se um aumento na temperatura durante o processo, representada por uma inflexão no perfil temperatura - tempo, conforme representado na Figura 11b. Para um processo endotérmico, com absorção de calor, observa-se diminuição na temperatura da amostra, sendo que a inflexão na curva pode ser representada pela Figura 11d e 11e (BERNAL et al., 2002).

Na Análise Diferencial Térmica, acompanha-se a variação da temperatura da amostra, em relação a um material referência. A diferença de temperatura (T) é dada pela temperatura da amostra (T_a) menos a temperatura da referência (T_r), ou

$$T = T_a - T_r \quad (8)$$

Caso não haja ocorrência de fenômeno físico ou químico, observa-se uma reta paralela ao eixo do tempo de reação. Um processo exotérmico é representado por um pico para cima (Figura 11b e 11c), enquanto um processo endotérmico é representado por um pico para baixo (Figura 11d e 11e) (BERNAL et al., 2002).



Fonte: Bernal et al. (2002)

Figura 11 - Curva de aquecimento: (a) Quando não ocorre nenhum evento térmico; b) quando ocorre processo exotérmico; c) idem b, porém para sistema diferencial térmico; d) quando ocorre processo endotérmico; e) idem, porém para sistema diferencial térmico.

Segundo Bernal et al. (2002), em um experimento de Calorimetria Diferencial de Varredura - DSC, é medida a variação de entalpia que ocorre entre a amostra e a referência durante o processo de aquecimento e resfriamento. O termo DSC foi utilizado primeiramente em 1963, para definir um sistema desenvolvido pela empresa norte-americana Perkin-Elmer. Atualmente, encontram-se diferentes designers de equipamentos, que podem ser definidos por:

- DSC com compensação de potência- arranjo em que tanto a referência quanto a amostra são mantidas à mesma temperatura, por meio de aquecedores elétricos

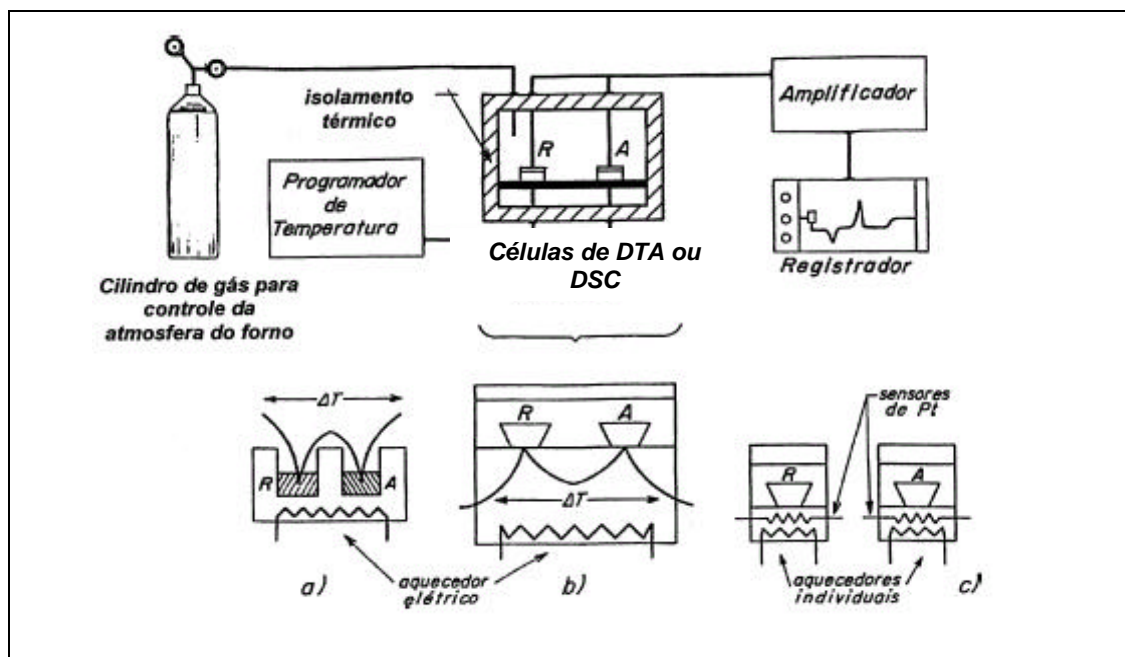
individuais. A potência dissipada pelos aquecedores é relacionada com a energia envolvida no processo endotérmico ou exotérmico.

- DSC com fluxo de calor- o designer mais simples é aquele em que a amostra e a referência, contidas em seus respectivos suportes de amostra, são colocadas sobre um disco de metal. A troca de calor entre o aquecedor e a amostra ocorre, preferencialmente, pelo disco. Para uma condição de fluxo de calor de estado estacionário, o sinal medido T (diferença de temperatura entre a amostra e a referência) é proporcional à diferença nos fluxos de calor, T , entre a amostra, T_A , e referência, T_R , sendo representada por

$$T = T_A - T_R = -k T \quad (9)$$

Um processo endotérmico na amostra gera um $T < 0$ e $T_R > 0$, ou seja, flui calor do aquecedor para a amostra. O recíproco ocorre para um processo exotérmico. A constante k deve ser determinada por calibração, usando-se padrões com uma constante física conhecida, por exemplo a entalpia de fusão. A Figura 12 apresenta um exemplo de equipamento para análise diferencial térmica e sua classificação de acordo com a célula utilizada nas análises de DTA ou DSC (BERNAL et al., 2002).

Um aquecedor em forma de espiral aumenta a temperatura do material de referência, a uma taxa constante. O segundo aquecedor em forma de espiral aquece a amostra. A amostra e a referência são aquecidas e mantidas à mesma temperatura. Quando a fase muda ou mudanças cinéticas ocorrem, as temperaturas da referência e da amostra começam a ficar ligeiramente diferentes, gerando uma corrente entre os sistemas de termopares, que mede a diferença de temperatura entre as duas células (BERNAL et al., 2002).



Fonte: Bernal et al. (2002)

Figura 12 - Esquema de um equipamento genérico para análise diferencial térmica (DTA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC). (a) DTA; b) DSC com fluxo de calor; c) DSC com compensação de potência.

Um mecanismo é ativado, pela corrente elétrica, para destinar força extra para a célula com temperatura mais baixa. Dessa forma, as temperaturas das células da referência e da amostra mantêm-se iguais durante o processo. A quantidade de energia elétrica, usada no aquecimento da amostra e da célula de referência, é medida precisa e continuamente. Conseqüentemente, a energia elétrica consumida é uma medida exata do número de calorias usadas no aquecimento das células (PIZZI & MITTAL, 1994).

Segundo Bernal et al. (2002), as curvas nas análises de DSC apresentam formas semelhantes às descritas para as análises de DTA. Entretanto, quando ocorre um processo de absorção de calor, endotérmico, surge um pico positivo, pois o aquecedor da amostra deve dissipar calor para manter a temperatura igual à referência, enquanto no processo de emissão de calor, exotérmico, o pico é negativo. Isto requer a marcação do sentido dos processos no gráfico resultante. As unidades dos eixos das ordenadas são: $\frac{dQ}{dT}$ em função do tempo/temperatura para DSC; e $T = T_a - T_r$, em função do tempo/temperatura para DTA.

As análises de DSC permitem determinações quantitativas, estando a área dos picos relacionada à energia envolvida no processo, sendo utilizados padrões para

calibração do equipamento. Estes padrões apresentam variação de entalpia conhecida, normalmente de fusão, sendo a área do pico deste processo comparada à área do processo apresentado pela amostra (BERNAL et al., 2002).

De acordo com Pizzi e Mittal (1994), os resultados quantitativos podem ser obtidos pela conversão do compartimento da amostra de um aparelho de DTA dentro de um calorímetro diferencial. O instrumento DSC é constituído, basicamente, segundo este princípio. Nessa ligação, a amostra e a referência são aquecidas, diretamente, com aquecedores separados em forma de espiral, ou colocadas sobre um disco de metal, conforme se observa na Figura 12a, 12b e 12c.

As análises térmicas incluem um grupo de métodos, por meio dos quais as propriedades químicas e físicas das tintas, utilizadas no presente estudo, são determinadas sobre temperaturas controladas. A Termogravimetria (TG) é um método utilizado na análise de perda de massa de uma amostra de tinta, em função da temperatura. A Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) é um método utilizado para monitorar diferentes fluxos de calor ou de uma amostra de tinta em comparação com uma referência, em função da temperatura. Ambos os métodos permitem compreender o comportamento da amostra de tinta, durante a secagem e combustão (HAHNE et al., 2001).

Em seu trabalho, Hahne et al. (2001) mostram a reação endotérmica da evaporação do solvente entre a temperatura ambiente e 170 °C. Na faixa de temperatura de 170 °C a 350 °C, pode-se observar a reação exotérmica da decomposição das tintas (combustão). A curva de DSC mostra o calor de fusão endotérmica de prata a 962 °C.

Os parâmetros termodinâmicos foram utilizados por Frinhani (2003) para determinar as interações, que regem a coloração das fibras celulósicas por corantes naturais, com base nos princípios da termodinâmica de equilíbrio. Foram calculadas a entalpia, entropia e energia livre de Gibbs, através do cálculo da constante de equilíbrio utilizando o diagrama de van't Hoff.

Na ciência da termodinâmica, é reconhecido que os processos de dessolvatação dos elementos constituintes do sistema são endotérmicos, enquanto aqueles de interação entre os elementos constituintes são exotérmicos. Os valores de entalpia (ΔH) e entropia (ΔS) positivos são considerados, entalpicamente, desfavoráveis, ou seja, $\Delta H > 0$, mas entropicamente favoráveis, ou seja, $\Delta S > 0$ (FRINHANI, 2003).

Os valores de entalpia positivos, encontrados nas interações entre as moléculas corantes e as fibras, mostram que os processos endotérmicos prevaleceram sobre os exotérmicos. Portanto, a coloração das fibras não ocorre por meio de ligações covalentes entre a celulose e os corantes, mas podem ocorrer por meio de adsorção física (ligações de hidrogênio, forças de van der Waals, atração eletrostática) e penetração das moléculas de corantes nos capilares e reentrâncias das fibras (FRINHANI, 2003).

Reações térmicas com mudanças de energia, durante o aquecimento, podem ser medidas com análises de DSC. A fusão, evaporação e sublimação são processos que liberam energia, chamados de exotérmicos, enquanto a oxidação, degradação e polimerização absorvem energia, e, por esta razão, são chamados de endotérmicos. Os óleos e alguns ligantes, utilizados na formulação de tintas, são evaporados durante o aquecimento. As ligações duplas nos óleos vegetais, resinas alquílicas e resinas de alto peso molecular podem ser oxidados, durante o aquecimento na presença de ar. Reações de polimerização ocorrem nas duplas ligações dos ligantes. A degradação térmica dos ligantes e pigmentos podem ocorrer em altas temperaturas, sendo que os compostos sólidos podem ser sublimados durante o aquecimento, diretamente, para forma gasosa (HARTUS & OITTINEN, 1996).

Hartus e Oittinen (1996) utilizaram análise Termogravimétrica (TG) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), como ferramenta potencial para predição do comportamento de secagem na impressão de papéis. Para as tintas “heatset”, os efeitos térmicos analisáveis por DSC foram: fusão das resinas de alto peso molecular; evaporação dos óleos; oxidação e policondensação dos ligantes ou do óleo vegetal. Esses autores relatam que o calor específico de fusão e evaporação são processos exotérmicos, enquanto a oxidação e policondensação são processos endotérmicos.

Hartus (1999) determinou, por meio de análises térmicas (TG e DSC), a diferença entre evaporação dos solventes de diferentes tintas “ink jet” e suas interações com diferentes substratos, tais como polpas termomecânicas, químicas, caolim, talco, amido. Foram encontradas diferenças na energia de evaporação dos solventes, em várias misturas, na taxa de evaporação do solvente e na retenção no substrato. A energia requerida para evaporação da mistura da tinta e dos componentes do substrato foi mais alta que para tinta pura, sendo maior na mistura da tinta com amido e menor na mistura da tinta com PCC.

Jandura et al. (2000) observaram um pequeno pico endotérmico em torno de 100 °C, tanto na celulose pura quanto na celulose esterificada, devido à umidade. Esta baixa perda de massa foi observada também por Termogravimetria, apresentando uma perda de massa inicial próxima a 100 °C. Os termogramas obtidos de DSC, mostraram um forte pico a 353 °C para celulose pura, enquanto, para as celuloses esterificadas, os picos apareceram em temperaturas mais baixas.

Amostras de α -celulose e Avicel (celulose microcristalina) foram analisadas por Termogravimetria, por Lerdkanchanaporn et al. (1998). Foi notado um único estágio de degradação, que é devido à complexa seqüência de reações. Foram calculados os seguintes parâmetros de Arrhenius: a energia de ativação para a fração de α -celulose, que foi igual a 289,32 kJ/mol, bem como para a Avicel que foi 291,35 kJ/mol. Esta diferença é devida ao fato que a α -celulose é uma forma mais fibrosa, enquanto que Avicel é uma forma cristalina.

Soares et al. (1995) estudaram a decomposição térmica de celulose pura e papel de polpa Kraft por Termogravimetria, Calorimetria Diferencial de Varredura e análises dos produtos degradados. Todas as amostras de celulose apresentaram uma pequena perda de massa a 50-70 °C devido à umidade, enquanto a celulose em pó apresentou uma grande perda a 275 °C; para o papel, entretanto, a temperatura foi mais baixa a 250 °C. As curvas de DSC, para todas as amostras de celulose, apresentaram um grande pico na faixa de temperatura entre 340-343 °C. Utilizando o método de Ozawa, a energia de ativação (E_a) foi calculada à partir de diferentes taxas de temperatura. Nas taxas mais altas (5-40 °C. m^{-1}), a celulose pura mostrou maior energia de ativação (210-220 kJ/mol) do que o papel, que apresentou entre 165 a 180 kJ/mol.

A água e o dióxido de carbono são os principais produtos gasosos, condensáveis a 196 °C, envolvidos na decomposição térmica de todas as amostras de celulose. Os furanos e derivados de carbonila constituem o segundo maior produto gasoso originado da degradação, enquanto o álcool, ácidos e hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos são a minoria. O espectro de infravermelho dos produtos de alto ponto de ebulição das amostras de celulose e papel mostrou padrão similar àquele de absorção de levoglucosana, com características de absorção a 3350-3270 cm^{-1} (estiramento de OH), 1395-1405 cm^{-1} (estiramento de CH), 1395-1405 cm^{-1} (deformação de CH), 1130-1140 cm^{-1} (estiramento de C-OC), 1040-1050 cm^{-1} (estiramento de C-OH) e 855-862 cm^{-1} (curvatura de CH) (SOARES et al., 1995).

2.3.1. Obtenção dos parâmetros cinéticos de DSC

Segundo Garro-Galvez e Riedl (1997), os parâmetros de análises de entalpia das reações são analisados por softwares, que utilizam os métodos de Borschardt-Daniels, Ozawa ou outros equivalentes. Estes métodos descrevem a influência do tempo e da temperatura na reatividade e o programa calcula a energia de ativação, a energia entálpica, o fator pré-exponencial, a ordem de reação e a constante, em um experimento simples com variação de temperatura programada. Nesses métodos, é assumido que a reação ocorre de acordo com as enésimas ordens cinéticas e que a influência da temperatura na reatividade segue uma expressão do tipo Arrhenius.

A ordem de reação (N) é uma classificação, baseada no número de moléculas que atuam sobre a velocidade da reação. Vale ressaltar que a ordem de uma reação não pode ser prevista a partir da sua estequiometria, sendo que ela somente pode ser determinada, experimentalmente, e pode ser um número fracionário (BARCELAR, 2001).

A energia de ativação pode ser entendida como uma barreira, que precisa ser ultrapassada para que a reação ocorra. Quanto maior for a energia de ativação de uma reação, maior a barreira a ser ultrapassada e menor a velocidade da reação. De forma semelhante à entalpia, menores valores de energia de ativação (E_a), provavelmente, implicam que, em adesivo, será necessário um menor consumo energético para que iniciem as reações químicas necessárias à sua cura com, por exemplo, a policondensação (reação típica das resinas fenólicas) (BARCELAR, 2001). É o calor (energia térmica) atribuído a um composto ou reação química, geralmente medido em kcal ou kJ. No caso de resinas termofixas, os valores de entalpia indicam a quantidade de energia absorvida para que ocorram as reações químicas necessárias à cura. Portanto, associada aos outros parâmetros cinéticos, a entalpia pode indicar, de fato, que as reações de cura aconteceram.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Caracterização química e física da polpa

Neste estudo, utilizou-se polpa Kraft industrial de *Eucalyptus* spp., branqueada por seqüência ECF, proveniente da unidade fabril Suzano-Bahia Sul- Mucuri-BA. Em Laboratório, após hidratada por 4 horas, a polpa foi desagregada em “hydrapulper” durante 5 minutos e desaguada em centrífuga até atingir uma consistência de 40%, aproximadamente. A polpa foi acondicionada em sacos plásticos e estocada sob refrigeração a 4 °C. A caracterização da polpa foi realizada em triplicata, de acordo com as normas técnicas da “Technical Association of Pulp and Paper Industry” – TAPPI, especificadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Caracterização química e física da polpa branqueada de eucalipto

Características químicas e físicas	Normas
Carga iônica, mV	Item 3.4 a seguir
Coarseness, mg/100 g	TAPPI T 234 cm-84
Comprimento e diâmetro médio do material fibroso, mm	TAPPI T 261 pm-91
Conteúdo de ácidos hexenurônicos, mmol/Kg	VOURINEN et al. (1999)
Fracionamento em Bauer-McNett	Item 3.2 a seguir
Lignina solúvel em ácido, %	GOLDSCHIMID (1971)
Número fibras/ gramas, milhões	TAPPI T 271 pm-91
Relação fibra/vaso	Item 3.3 a seguir
Resistência a passagem de ar, s/100cm ³ de ar	TAPPI T 536 om-96
Teor de finos, %	TAPPI T 261 cm-94
Hidrólise da polpa	Item 3.1.1 a seguir
Teor de glucanas e xilanas, %	Item 3.1.2 a seguir
Viscosidade, cP	TAPPI T 237 om-89

Avaliaram-se o número de fibras/gramas, comprimento médio do material fibroso, diâmetro médio do material fibroso, coarseness, finos da polpa e foram preparados amostras de suspensões da polpa em água destilada, na consistência de 0,001% e dispersante (2,0% base polpa). A análise foi realizada em aparelho GALAI

CIS-100, enquanto, para processamento dos resultados, utilizou-se o software Wshape. Para o cálculo do percentual de ocorrência de finos, foram consideradas as dimensões iguais ou menores a 0,07 mm.

3.1.1. Hidrólise da polpa

Foram pesados 300 mg a.s. \pm 0,1 de polpa; que foram transferidos, quantitativamente, para um tubo de ensaio de 60 mm de comprimento e 1,5 mm de diâmetro, aproximadamente. Ao tubo de ensaio, foram adicionados 3 ml de ácido sulfúrico 72%, mantendo o conjunto a $30 \pm 0,2$ °C durante uma hora, em banho-maria, misturando-se freqüentemente com bastão de vidro (130 mm X 4 mm). Após exatamente 60 minutos, a mistura foi transferida para um frasco de vidro, tipo penicilina, contendo 84 ml de água deionizada, o qual foi, hermeticamente, fechado com tampa de borracha e lacre de alumínio. O frasco foi colocado em uma autoclave calibrada para 118 °C e 27 psi e mantido à temperatura máxima durante 60 minutos. Depois a mistura foi filtrada em membrana de celulose regenerada de porosidade 0,45 μ m. O filtrado foi transferido, quantitativamente, para um balão volumétrico de 250 ml e aferido para posterior análise.

3.1.2. Determinação de carboidratos da polpa

Em um béquer, foram adicionados 50 ml da solução da polpa hidrolisada e 10 ml de uma solução de eritol 1 g/L. O pH foi ajustado para 5,3, com uma solução saturada de hidróxido de bário. Em seguida, a mistura foi centrifugada a 5000 rpm, durante 2,50 minutos e, em seguida, concentrada. Depois, a solução foi aferida para 100 ml.

As amostras foram realizadas por cromatografia de fase líquida, utilizando-se um cromatógrafo SHIMADZU, modelo SCL-10A VP, equipado com um detector de índice de refração, modelo RID-10A, colunas HPX 87P (7,8 mm X 300 mm) e SCR-101P (7,9 mm X 300 mm), aquecidas a 80 °C. As amostras foram eluídas com água deionizada, com fluxo de 0,5 ml/min e tempo de corrida de 40 minutos. Foram utilizados padrões analíticos de xilose e glucose, para construção da curva analítica e quantificação das xilanas e glucanas.

3.2. Fracionamento da polpa em Bauer-McNett

Com o objetivo de separar os elementos anatômicos presentes na polpa branqueada, foi utilizado um classificador de fibras Bauer-McNett, que é capaz de separar amostras de fibras em frações ou grupos. O classificador utiliza quatro tanques elípticos, dispostos em forma de cascata, sendo cada tanque equipado de um agitador cilíndrico vertical e uma peneira. A malha da peneira do tanque mais alto é de 20 mesh, a do mais baixo de 200 mesh e as intermediárias de 48 e 100 mesh respectivamente (Figura 13).

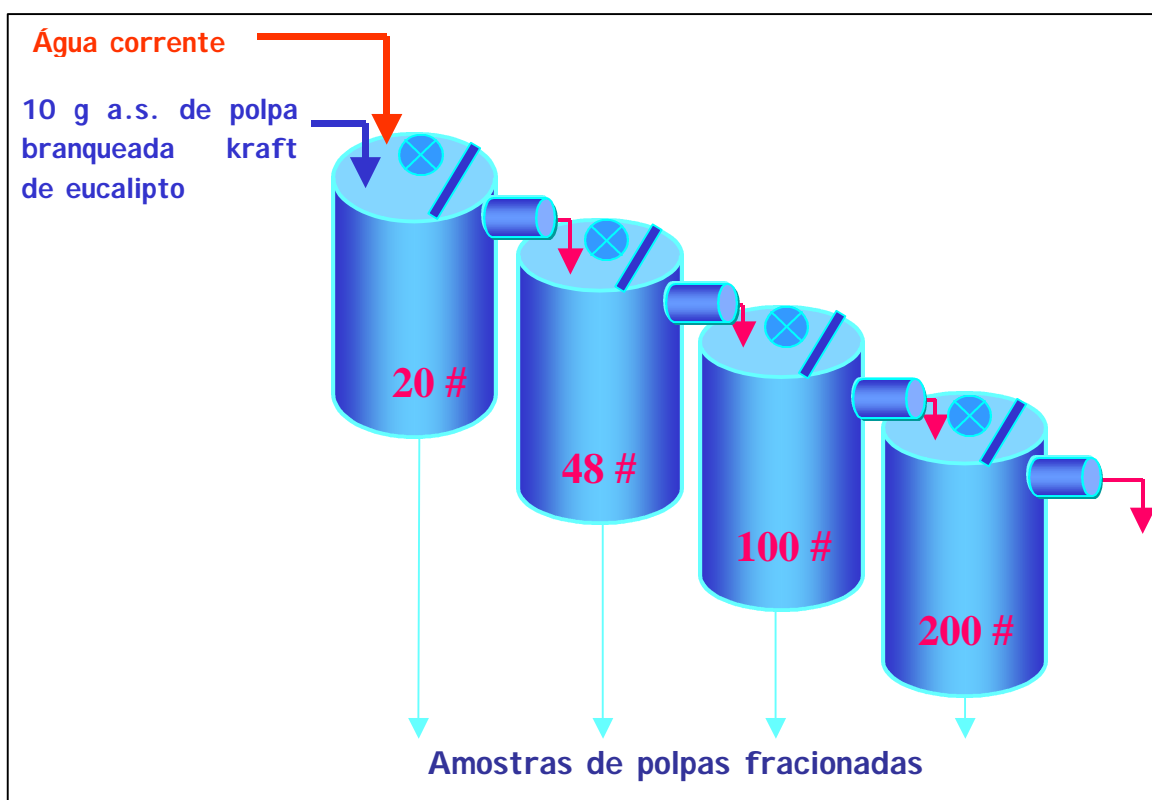


Figura 13 – Representação esquemática do classificador de fibras Bauer-McNett.

Foram pesados 10 g a.s. de polpa, que foram transferidos quantitativamente a um desagregador laboratorial a 30.000 rpm, sendo a suspensão introduzida no tanque mais alto do classificador, onde foi passada por gravidade através dos tanques inferiores, durante um período de 15 minutos. Após a classificação, os tanques foram drenados, lavados e removidos, utilizando-se um filtro de tecido de baixa porosidade. A cada 20

repetições, as frações retidas nas quatro peneiras eram desaguadas em centrífuga, até atingir uma consistência de, aproximadamente, 40%.

3.3. Relação fibra/vaso da polpa

Foram amostrados, aleatoriamente, e pesados 10 g a.s. de polpa. As amostras foram hidratadas durante 24 horas, aproximadamente, sendo, em seguida, desagregadas com 30.000 RPM em um desagregador laboratorial à consistência de 0,25%. Posteriormente, as amostras foram submetidas a duas diluições sucessivas, sendo que a primeira resultou numa consistência de 0,05% e a segunda 0,0025%. As diluições foram realizadas sob agitação. Foram coletados 250 ml de cada amostra, sob constante homogeneização, sendo formada a folha em formadora Tappi. A folha úmida sobre tela foi seca em estufa à temperatura de 105 ± 3 °C, durante 20 minutos. Após a secagem, quatro regiões distintas da folha foram amostrados com fita adesiva transparente e alocadas sobre lâminas transparentes, para serem quantificadas no sistema de microscopia computadorizada. Foram quantificadas oito lâminas da amostra para cada grupo, num total de três grupos subtotalizando 1.500 fibras por lâmina/grupo e um total de 12.000 fibras da amostra por grupo e a respectiva quantidade de elementos de vasos presentes nesta quantificação.

Objetivando padronizar a nomenclatura das polpas, utilizadas nas etapas posteriores, as polpas foram nomeadas em relação à análise de relação fibra/vaso, sendo assim classificadas em polpas de baixa, média e alta relação fibra/vaso.

3.4. Determinação da carga iônica

3.4.1. Carga iônica da polpa

Um total de 0,1 g a.s. de polpa que foram pesados e transferidos para balão de 100ml, aferido com água destilada. Foi tomada uma alíquota de 10 ml do balão, que foi transferida para o compartimento do aparelho PCA (Particle Charge Analyser), onde a leitura, em mV, da carga iônica da suspensão foi feita a cada 10 segundos, totalizando, 15 minutos de análise. Para cada amostra, foram feitas 3 repetições. O processamento dos dados foi realizado pelo software Origin 5.0, em que os resultados obtidos de cada amostra de polpa eram subtraídos da carga iônica da água destilada. Os dados foram

plotados, em um mesmo gráfico, sendo determinado o ponto de estabilização da carga iônica.

3.4.2. Para tinta

Pesou-se aproximadamente 1 g de tinta, que foi diluído com 50 ml de acetona p.a.. Foi tomada uma alíquota de 10 ml do balão, que foi transferida para o compartimento do aparelho PCA (Particle Charge Analyser), onde a leitura, em mV, da carga iônica da suspensão foi feita a cada 10 segundos, totalizando, 15 minutos de análise. Para cada amostra, foram feitas 3 repetições. O processamento dos dados foi realizado em software Origin 5.0, sendo que os resultados obtidos de cada amostra de tinta eram subtraídos da carga iônica da acetona. Os dados foram plotados num mesmo gráfico, sendo determinado o ponto de estabilização da carga iônica.

3.5. Caracterização das tintas de impressão offset

As tintas offset foram fornecidas pela empresa Lorigraf. JF Tintas Especiais Ltda com sede em Juiz de Fora-MG. Para este experimento, o fabricante preparou três tintas de cor azul europa, de composição química similar (Tabela 4), com três faixas de tack: Tack baixo- 120 a 160 g.m.; Tack médio- 161 a 200 g.m. e Tack alto- 201 a 250 g.m.

Tabela 4 - Composição das tintas offset utilizadas

Resinas	fenólicas, alquílicas e hidrocarbônica
Óleo vegetal	soja, linhaça e alquirefinado
Óleo mineral	alifático desodorizado
Pigmento	orgânico
Outros	modificante, cera, antioxidante, secantes

3.6. Análises de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Termogravimetria (TGA)

No preparo das amostras de polpa, foram utilizados 20 g de polpa equivalentemente secas, em forma de folhas formadas em formador laboratorial tipo Tappi (Norma TAPPI T205 sp-95).

Para determinação dos parâmetros termodinâmicos, três tipos de amostras de polpa, com baixa, média e alta relação fibra/vaso foram tomadas, utilizando-se um pulsor de diâmetro aproximado de 6,4 mm, o que resultou um peso de $4,5 \pm 0,2$ mg para cada amostra. Para as tintas de tack baixo, médio e alto, foram utilizados $9 \pm 0,2$ mg. Finalmente, para determinação dos parâmetros termodinâmicos da interação de polpa e tinta, foram adicionados, manualmente, $5,3 \pm 0,2$ mg de cada tinta em cada amostra de polpa.

As amostras foram transferidas para uma célula de aço inoxidável, que foi vedada com uma pressão de 2 toneladas, durante 1 minuto. Os termogramas de DSC foram obtidos em um calorímetro diferencial de varredura, SHIMADZU DSC-50, em atmosfera de nitrogênio a uma vazão constante de 50 ml/min. Procedeu-se à varredura da temperatura até 500 °C, tendo sido utilizadas três taxas de aquecimento 10, 15, e 20 °C/min para tinta e 15, 20 e 25 °C/min tanto para a polpa quanto para a interação de polpa e tinta. Os parâmetros cinéticos (energia de ativação e ordem de reação) foram calculados, utilizando-se as curvas obtidas com as três taxas de aquecimento através do modelo cinético de Ozawa, disponível no programa contido no próprio aparelho. Para obtenção da entalpia dos picos endotérmicos e exotérmicos, utilizou-se a taxa de aquecimento de 15 °C/min para a tinta e 20 °C/min para a polpa e para a interação de polpa e tinta.

Os termogramas de TGA foram obtidos em um aparelho SHIMADZU, modelo TGA.-50. Foram tomados 6 ± 2 mg das tintas de tack baixo, médio e alto, bem como 4 ± 1 mg da polpa de baixa, média e alta relação fibra/vaso. Finalmente, para a interação entre polpa e tinta, foram adicionados, manualmente, 6 ± 2 mg de cada tinta em cada amostra de polpa. A varredura procedeu-se a uma taxa de aquecimento de 15 °C/min até atingir a temperatura de 500 °C.

3.7. Análises por espectroscopia por infravermelho (FT-IR)

Os espectros de FT-IR foram realizados em um espectrofotômetro Perkin Elmer FT-IR 1000, utilizando-se o método de reflectância difusa transformada de Fourier, para investigação de uma amostra representativa da tinta offset e de seu correspondente pigmento, nas faixas de temperatura ambiente, 200°C, 400°C e 500°C.

Foi tomada uma amostra da tinta de tack baixo, que representa todas as tintas utilizadas nas análises térmicas, pois apresenta os mesmos componentes químicos da tinta de tack médio e de tack alto. Nesta amostra, adicionou-se acetona p.a. para

solubilização do pigmento. Após a solubilização, foi feita uma filtração a vácuo para separação do pigmento disperso. Colocou-se a manta de pigmento formada em um dessecador, durante um período de 24 horas, para que ocorresse a completa evaporação do solvente. Logo após, essa manta foi transformada em pó e adicionada em cápsulas de porcelana. As amostras do pigmento extraído e da tinta foram levadas para uma mufla, com taxa de aquecimento de 15 °C/min, até atingir temperatura final de 500 °C. Durante o aquecimento, foram tomadas amostras do pigmento e da tinta a 200 °C, 400 °C e 500 °C.

O espectro FT-IR das tintas à temperatura ambiente, 200 °C e 400 °C foi medido, preparando-se uma fina camada de tinta sob uma placa de iodeto de cézio (CsI). Para as amostras da tinta a 500 °C e do pigmento à temperatura ambiente, 200 °C, 400 °C e 500 °C foram preparadas pastilhas com KBr. Todos os espectros foram medidos na faixa de 4000-500 cm^{-1} , com uma resolução de 4 cm^{-1} .

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Classificação em Bauer-McNett

A classificação da polpa branqueada Kraft de eucalipto fracionada em Bauer-McNett foi realizada, por meio da análise de relação fibra/vaso, conforme descrito no item 3.3. A Figura 14 apresenta os valores obtidos, em ordem crescente de relação fibra/vaso.

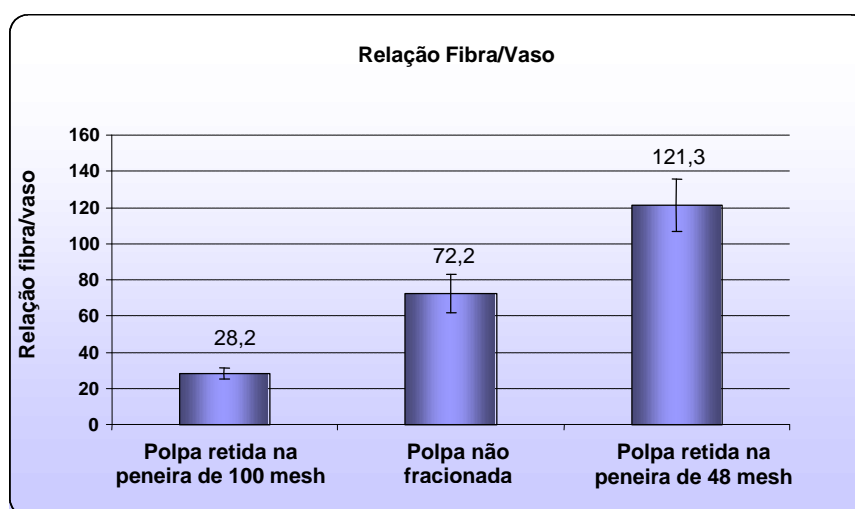


Figura 14 - Resultados da análise da relação fibra/vaso das polpas fracionadas.

Na Figura 14, observa-se a influência da abertura da peneira na relação fibra/vaso. Existe uma tendência para aumento da relação fibra/vaso, na peneira de 48 mesh, devido ao maior potencial de retenção das fibras, enquanto, na peneira de 100 mesh, esta relação tende a diminuir e, conseqüentemente, aumentar a retenção de elementos de vasos nesta fração. Esta diferença pode ser explicada, em razão da morfologia dos elementos anatômicos da polpa de eucalipto. As fibras são células longas, com extremidades afiladas que, durante a classificação, podem ter formado aglomerados impedindo assim a passagem das fibras na peneira de 48 mesh. Entretanto, os elementos de vasos são células curtas, achatadas e com maior diâmetro em relação às fibras. O formato dessas células pode ter dificultado sua passagem na peneira de 100 mesh. A Figura 15 mostra algumas imagens das lâminas, obtidas por microscopia de luz e utilizadas nestas análises, enquanto setas indicam os elementos de vasos. Na Figura 15a e 15b, observa-se, tanto na polpa não fracionada quanto na polpa retida na peneira

de 48 mesh, que os elementos de vasos tendem a ser maiores que aqueles encontrados na peneira de 100 mesh, apesar de serem encontrados, em maior abundância, na peneira de 100 mesh (Figura 15c).

Para padronização da nomenclatura das polpas utilizadas nas etapas posteriores, as polpas foram nomeadas, com base na análise de relação fibra/vaso. A polpa que apresentou o valor 28,2 foi nomeada de baixa relação fibra/vaso, a de valor 72,2 como de média relação fibra/vaso e, por último, a de valor 121,3 foi nomeada como de alta relação fibra/vaso.

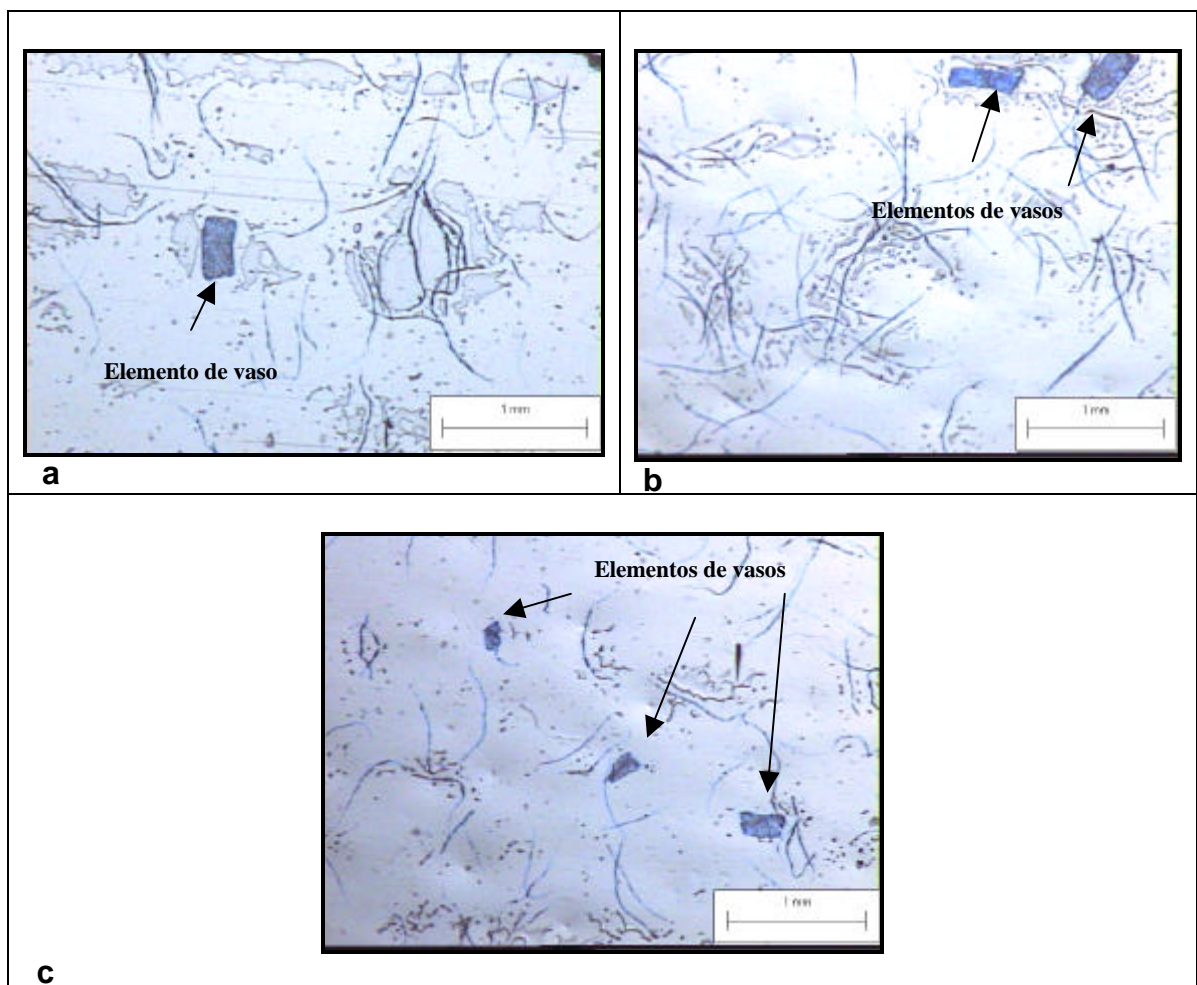


Figura 15 - Imagem em aumento de 70X em microscopia óptica digital das lâminas utilizadas para realização das análises de relação fibra/vaso. (a) Peneira de 48mesh; b) polpa não fracionada; c) peneira de 100mesh.

4.1.1. Características químicas e físicas da polpa celulósica

A Tabela 5 apresenta os resultados das características químicas e físicas das polpas de baixa (valor 28,2) e alta (valor 121,3) relação fibra/vaso. Os dados referentes a estas características representam a média de três repetições mensuradas.

Tabela 5 - Características químicas e físicas das frações da polpa celulósica com menor e maior relação fibra/vaso

CARACTERÍSTICAS	RELAÇÃO FIBRA/VASO	
	28,2	121,3
Viscosidade, cP	15,2	16,0
Carga iônica da polpa, mV	-36,3	-75,2
Coarseness, mg/100m	2,2	4,8
Comprimento médio ponderado, mm	0,49	0,84
Largura média ponderada, micras	30,76	30,39
Nº. de material fibroso/grama, milhões	90,99	24,98
Teor de finos, %	13,44	4,98
Resistência a passagem de ar, s/100cm ³ de ar	4,05	0,97
Glucanas, %	77,6	81,4
Xilanas, %	14,4	13,8
Ácidos hexenurônicos, mmol/100g polpa	2,16	1,90
Lignina solúvel, %	0,54	0,50

Os parâmetros anatômicos de dimensões do material fibroso, número de fibras por grama e coarseness são os mais utilizados na avaliação da qualidade da madeira para a produção de celulose e papel. Estas características relacionam-se com as propriedades físico-mecânicas e características superficiais do produto final.

Os valores de coarseness encontrados para as polpas de eucalipto de baixa, e alta relação fibra/vaso foram, respectivamente, 2,2 e 4,8 mg/100m. Estes valores podem ser considerados baixos, em relação à média nacional de 5,98 mg/100m, encontrada nos estudos de Campos et al. (2000) para polpas de eucalipto. A diminuição da abertura da peneira, de 48 para 100mesh, no equipamento Bauer-McNett, levou a uma maior

retenção de material fibroso por grama, principalmente de menor comprimento médio, devido à presença de fibras quebradas e aumento no teor de elementos de vasos na polpa.

Na folha de papel, os finos penetram nos espaços vazios entre as fibras, diminuindo a porosidade e, conseqüentemente, afetando as propriedades físicas e óticas do papel. Na área de impressão, há controvérsias entre autores sobre qual a melhor porosidade do papel de impressão. Segundo Rossi Filho (1997), a resistência à passagem de ar afeta a absorção do veículo da tinta. Na impressão em máquinas rotativas, é necessário que a resistência à passagem do ar seja baixa para propiciar rápida penetração do solvente e rápido assentamento da tinta evitando, assim, decalque e riscos no impresso. O aumento da quantidade de finos na rede de fibras causará um aumento na densidade da folha, correspondente a uma diminuição em sua porosidade. Esta mudança permite uma redução na demanda de tinta, bem como uma melhora no desempenho da impressão (CORSON et al., 2004).

No presente trabalho, observa-se que a polpa de alta relação fibra/vaso apresentou menor resistência à passagem de ar (Tabela 5), o que pode levar à fabricação de papéis mais porosos, com riscos de penetração excessiva e atravessamento da tinta.

Corson et al. (2004) determinaram o desempenho da impressão de acordo com a composição da polpa, em madeiras juvenis (11 anos) e maduras (27 anos). O lado das folhas com maior maciez superficial e a fração da polpa com alto teor de finos, para ambas as idades das madeiras, requereram menor demanda de tinta, sendo que as folhas de fibras juvenis requereram menos tinta para alcançar uma densidade de impressão (Print Density) de 0,85 do que aquelas de fibras das madeiras maduras. Tanto o atravessamento da tinta (Print-Through) quanto a penetração do veículo da tinta foi maior, no lado mais poroso da folha, principalmente nas fibras de madeiras maduras.

As interações e o comportamento da superfície externa da fibra em meio aquoso e da fabricação de papel têm sido estudados, com base em modelos qualitativo, quantitativo e misto. O modelo misto, proposto por Pelton (1993), propõe uma camada polimérica superficial, solúvel em água, em que a superfície externa da fibra é recoberta com uma camada hidratada, que inibe a deposição de partículas por estabilização coloidal estérica. Este fenômeno requer que o polímero de recobrimento seja solúvel no meio de dispersão, no caso, a água. No presente estudo, as amostras de polpas de baixa, e alta relação fibra/vaso indicaram uma carga iônica superficial negativa de -36,3 mV, - e -75,2 mV, respectivamente (Tabela 5). Sabe-se que a camada monomolecular mais

externa da superfície pode mudar de composição química, de acordo com as propriedades do meio em que a fibra é inserida. Dessa forma, os extrativos hidrófobos podem migrar para o interior da fibra em meio aquoso e voltar à superfície quando a superfície é seca. Outros contaminantes também podem depositar-se sobre a superfície da fibra, deixando a fibra com um caráter iônico heterogêneo (FARDIM, 2002b). Deste modo, embora as polpas em estudo sejam provenientes do mesmo processo de fabricação, observa-se que a fração com menor relação fibra/vaso apresentou um menor valor de carga superficial. Esta diminuição na carga iônica superficial pode ser decorrente do aumento de elementos de vasos presentes nesta fração, que podem conter compostos lipofílicos nas tiloses, pois, ao longo do processo de fabricação da polpa, é provável que tenham migrado do lúmen, sendo depositadas na superfície das células.

Os resultados da análise de carga iônica superficial para o pigmento das tintas de baixo, médio e alto tack foram respectivamente, 143 mV, 152 mV e 164 mV. Segundo Fardim (2002b), para que ocorra adesão significativa entre duas superfícies, as camadas de polímeros hidratadas devem ser pressionadas, embora não seja termodinamicamente favorável. O polímero de recobrimento pode apresentar cargas elétricas, contribuindo para a solubilidade em água e gerando interações eletrostáticas, que causam estabilização coloidal. O efeito da rugosidade superficial também contribui para a baixa adesão entre a superfície da fibra e as partículas, devido à estruturação irregular e à indisponibilidade de planos de contato.

4.2. Análises térmicas (DSC e TG) e espectroscópica

A discussão dos resultados obtidos nas análises térmicas e espectroscópica será efetuada por tópicos. No primeiro tópico, serão analisados os resultados serão discutidos, separadamente, os resultados de Calorimetria Diferencial de Varredura das amostras da tinta offset, de polpa, e da interação entre polpa e tinta offset. Seguindo esta linha de raciocínio, serão discutidas separadamente as análises de Termogravimetria (TGA) da tinta offset, polpa e da interação entre polpa e tinta offset. Finalmente, serão discutidas as hipóteses propostas ao longo dos experimentos.

4.2.1. Análise de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

4.2.1.1. Resultados das amostras de tintas offset

Os termogramas obtidos de DSC das amostras de tintas offset, na taxa de aquecimento de 15 °C/min, de 25 °C até a temperatura de 500 °C, são apresentados na Figura 16. As áreas dos picos, sob as curvas obtidas, indicam a entalpia, em cal/g, envolvida no fenômeno.

Os termogramas das amostras de tintas mostram um fenômeno endotérmico, com temperatura de pico variando de 108 a 116 °C, seguindo-se um fenômeno exotérmico entre 425 a 432 °C. Segundo Abratec (2004), os fenômenos endotérmicos e exotérmicos encontrados na análise por Calorimetria Diferencial de Varredura podem ser de natureza física, como os processos de fusão, vaporização, absorção, adsorção e outros, quanto de natureza química, como a quimissorção, desidratação, polimerização, decomposição, combustão e outros.

Devido às mais diversas interpretações, que poderiam ser dadas aos resultados encontrados nas análises de DSC das tintas, foi necessário realizar análises de espectroscopia na região de infravermelho da amostra de tinta offset e de seu respectivo pigmento isolado, nas temperaturas ambiente, 200 °C, 400 °C e 500 °C. Em sua integra os espectros são mostrados nos Apêndices 1A e 1B. A Figura 17 mostra uma tendência dos espectros da tinta, nas diferentes temperaturas e a Figura 18 dos espectros do pigmento.

O espectro da tinta em temperatura ambiente mostrou a presença de bandas correspondentes aos óleos, que constituem um dos principais componentes das tintas de impressão offset. Este espectro apresentou as mesmas bandas características encontradas por Blayo et al. (2001), em estudos com óleos de linhaça, de soja e colza. Estas atribuições são apresentadas a seguir.

- Em torno de 3500 cm^{-1} - grupos com funções -OH, correspondendo ao glicerol livre e,ou umidade.
- Em torno de 2950 e 2853 cm^{-1} - estiramento simétrico de C-H de grupos CH_2 (com um fraco pico adicional próximo a 2954 cm^{-1} , refletindo a presença de um grupo terminal metil).
- Em torno de 1738 cm^{-1} - grupos com funções carbonilas C=O.
- Em torno de 1165 cm^{-1} - grupos com funções do tipo éter C-O-C.

- Próximo a 730 cm^{-1} - seqüências de cadeias alifáticas de ácidos graxos- $(\text{CH}_2)_n$.

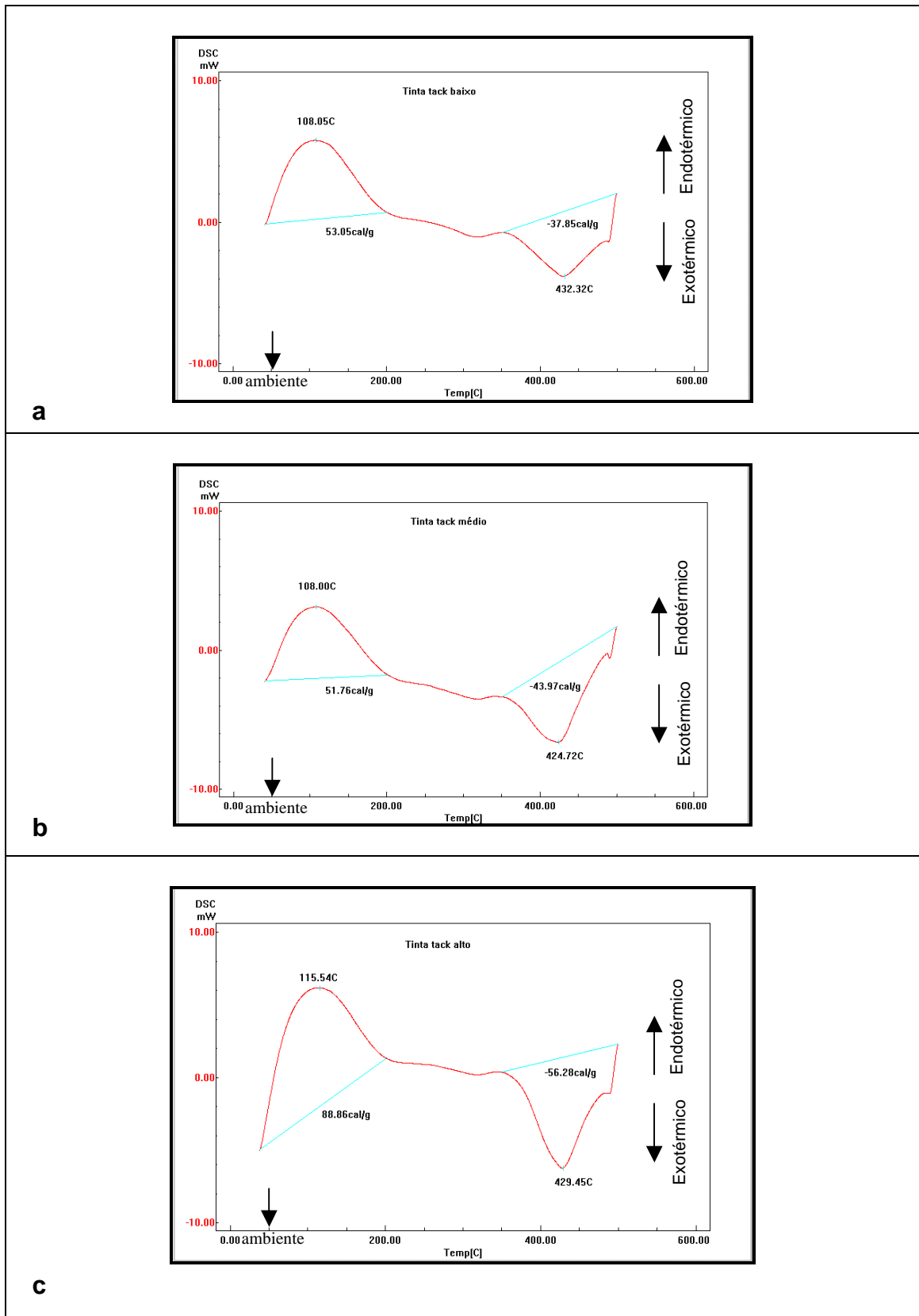


Figura 16 - Termogramas obtidos de DSC da tinta offset. (a) Tinta de tack baixo; b) tinta de tack médio; c) tinta de tack alto.

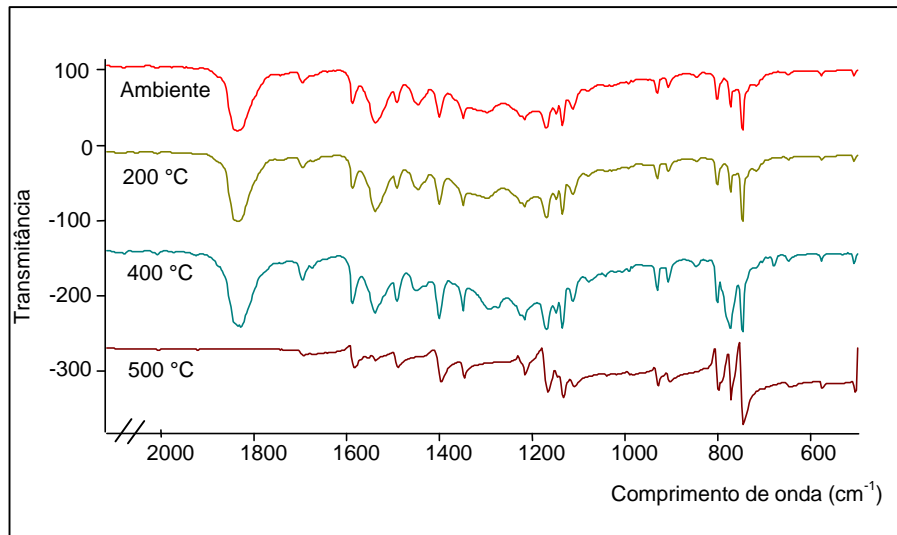


Figura 17 - Espectros obtidos por infravermelho da tinta offset nas temperaturas ambiente, 200 °C, 400 °C e 500 °C.

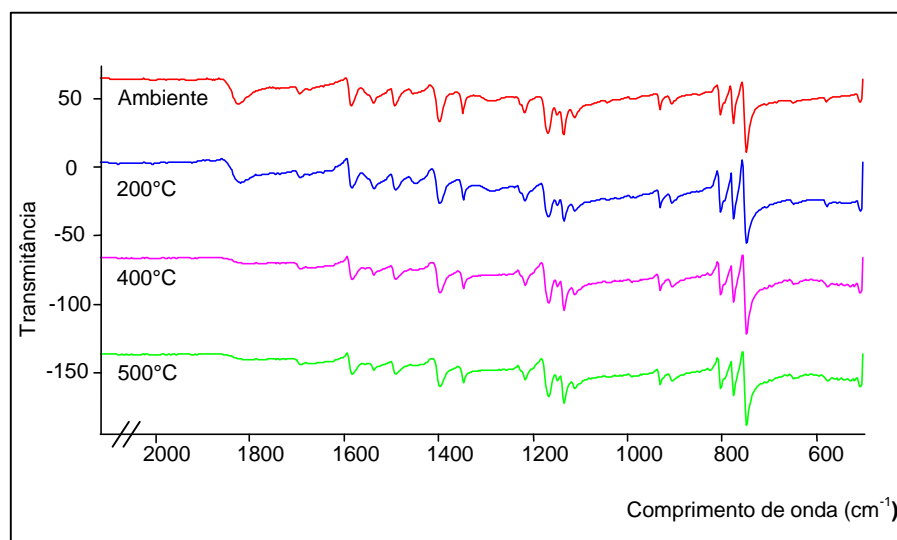


Figura 18 - Espectros obtidos por infravermelho do pigmento da tinta offset nas temperaturas ambiente, 200 °C, 400 °C e 500 °C.

Um dos componentes básicos da tinta offset é a resina alquídica, que é um poliéster formado por ácidos dibásicos (ácido ftálico ou anidrido ácido ftálico), um poliálcool (como glicerol) e ácidos graxos, basicamente, insaturados com cadeias de até dezoito carbonos. De acordo com estas características, a presença de bandas de absorção a 3009, 2954, 2854, 1739, 1463, 1377, 1240, 1165, 1089 e 730 cm⁻¹ é uma forte evidência da presença de resina alquídica na composição da tinta (Figura 17).

Na Figura 17, ainda observa-se nos espectros de infravermelho, obtido para tinta a 200 °C, que não houve alteração em relação ao espectro da tinta na temperatura

ambiente, indicando, assim, que não ocorreram reações químicas dos componentes da tinta nesta faixa de temperatura. A partir de 400 °C, iniciaram-se algumas modificações no espectro da tinta, sendo que a 500 °C nota-se a ocorrência de uma grande degradação de parte de seus componentes, devido ao desaparecimento das bandas correspondentes aos óleos e resinas.

A tinta azul offset contém, provavelmente, pigmentos de cobre ftalocianina com típicas bandas de absorção em infravermelho (Figura 18) a 2936, 2870, 1607, 1505, 1460, 1419, 1375, 1334, 1288, 1166, 1120, 1091, 998, 900, 786, 778, 726, 571 e 506 cm^{-1} (HAVLÍNOVÁ et al., 2002; NEWMAN, 1979). Newman (1979) acrescenta que, na região de infravermelho médio, as ftalocianinas apresentam um espectro muito distinto, (particularmente próximo a 1700 cm^{-1}), contendo bandas estreitas bem definidas devido ao estiramento do sistema de ligações carbono-carbono de anéis aromáticos, de ligações carbono-hidrogênio dos anéis no plano e fora do plano.

Para determinar o comportamento do pigmento, este foi isolado do ligante e do solvente e preparado nas mesmas condições citadas para a tinta, conforme descrito sob o item de material e métodos. Os espectros do pigmento da tinta, nas diferentes temperaturas, são apresentados no Apêndice 1B e na Figura 18. Observa-se a presença de bandas menos intensas, características dos óleos. A intensidade dessas bandas começa a diminuir, a partir de 200 °C, mostrando a evaporação do solvente, que desaparece completamente a 500 °C, enquanto grande parte dos outros componentes da tinta ainda está presente. Portanto, confirma-se a grande estabilidade térmica do pigmento cobre ftalocianina, devido à presença de anéis aromáticos condensados.

Os valores obtidos de DSC de entalpia, energia de ativação, temperatura de pico e ordem de reação são mostrados na Tabela 6. As curvas utilizadas no cálculo da energia de ativação são mostradas no Apêndice 2A.

Os resultados de espectroscopia de infravermelho da tinta offset mostram que na faixa de temperatura correspondente ao intervalo de 25 °C até 200 °C, não houve alteração em relação ao espectro da tinta na temperatura ambiente, indicando, assim, que não ocorreram reações químicas dos componentes da tinta. Desta forma, pode-se inferir que o pico endotérmico, observado nas análises de DSC das tintas, foi devido à evaporação do solvente. Os valores de entalpia dos picos endotérmicos, para a tinta de tack baixo e tack médio, foram de 53,05 cal/g e 51,76 cal/g, respectivamente, indicando, assim, um teor de solvente semelhante nas duas tintas. Ao contrário, a tinta de tack alto

que, provavelmente, contém um teor de solvente mais alto, apresentou um maior valor de entalpia, 88,86 cal/g.

Tabela 6 - Parâmetros cinéticos obtidos de DSC das tintas de impressão offset

Tipo de tinta	Picos	T (°C)	H (cal/g)	Ea (kJ/mol)	N
Tack baixo	Pico endotérmico	108	53,05	24,06	2,1
	Pico exotérmico	432	-37,85	172,25	1,3
Tack médio	Pico endotérmico	108	51,76	31,32	2,5
	Pico exotérmico	425	-43,97	106,85	1,3
Tack alto	Pico endotérmico	116	88,86	25,75	1,5
	Pico exotérmico	429	-56,28	144,30	1,6

T: temperatura do pico; H: entalpia; Ea: energia de ativação; N: ordem de reação. em que, os picos endotérmicos foram observados entre ambiente e 200 °C e os picos exotérmicos entre 350 e 500 °C.

Conforme observado nas análises de espectroscopia de infravermelho, a partir de 400 °C iniciaram-se algumas modificações no espectro da tinta, sendo que a 500 °C houve uma grande degradação de parte dos componentes da tinta, verificada pelo desaparecimento das bandas correspondentes aos óleos e resinas. Desta forma, pode-se inferir que o pico exotérmico, observado nas análises de DSC das tintas, foi devido à degradação de parte de seus componentes, como os óleos e as resinas, bem como ao início de degradação do pigmento. Quanto aos valores de entalpia do pico exotérmico, à medida que houve um aumento do tack da tinta, os valores de entalpia aumentaram, provavelmente, devido a um aumento gradativo no teor dos outros componentes sólidos como resinas e pigmentos, ocorrendo, conseqüentemente, um aumento na energia necessária para a degradação destes.

Energia de ativação é a energia mínima, necessária à formação do complexo ativado. O complexo ativado é uma estrutura intermediária entre os reagentes e os produtos, com ligações intermediárias entre estes. Para a ocorrência de uma reação, é necessário que as moléculas dos reagentes colidam entre si e que esta colisão ocorra com geometria favorável à formação do complexo ativado; além disto, a energia das moléculas que colidem entre si deve ser igual ou superior à energia de ativação. No presente estudo, para a ocorrência de possíveis reações, as moléculas dos componentes

da tinta offset devem colidir com uma geometria favorável com as moléculas dos componentes da polpa. Assim, quanto menor a energia de ativação de uma reação, maior será sua velocidade.

Segundo Barcelar (2001), a ordem de reação (N) constitui uma classificação baseada no número de moléculas, que atuam sobre a velocidade da reação. Esta medida foi determinada, experimentalmente, nesse estudo por meio de análises de DSC pelo método de Ozawa, a partir de três curvas com taxas de aquecimento crescentes. Em razão da complexidade do sistema polpa-tinta, é necessário que outros tipos de análises sejam realizados, futuramente, a fim de possibilitar a apresentação dos tipos de ligações que estão sendo rompidas, bem como aquelas que estão sendo formadas tanto durante o processo de impressão offset quanto durante a secagem da tinta no impresso.

4.2.1.2. Resultados das amostras de polpa

Os termogramas obtidos de DSC das amostras de polpa na taxa de aquecimento de 20 °C/min, de 25 °C até a temperatura de 500 °C, são apresentados na Figura 19. As áreas dos picos, sob as curvas obtidas, indicam a entalpia, em cal/g, envolvida no fenômeno. As curvas utilizadas no cálculo da energia de ativação são mostradas no Apêndice 2B.

Observa-se a presença de dois fenômenos distintos para as três amostras de polpa estudadas. O primeiro fenômeno, endotérmico, ocorreu à temperatura de pico entre 122 e 133 °C, com máximo em 133 °C, e o segundo, exotérmico, entre 314 e 340 °C, com máximo de 340 °C.

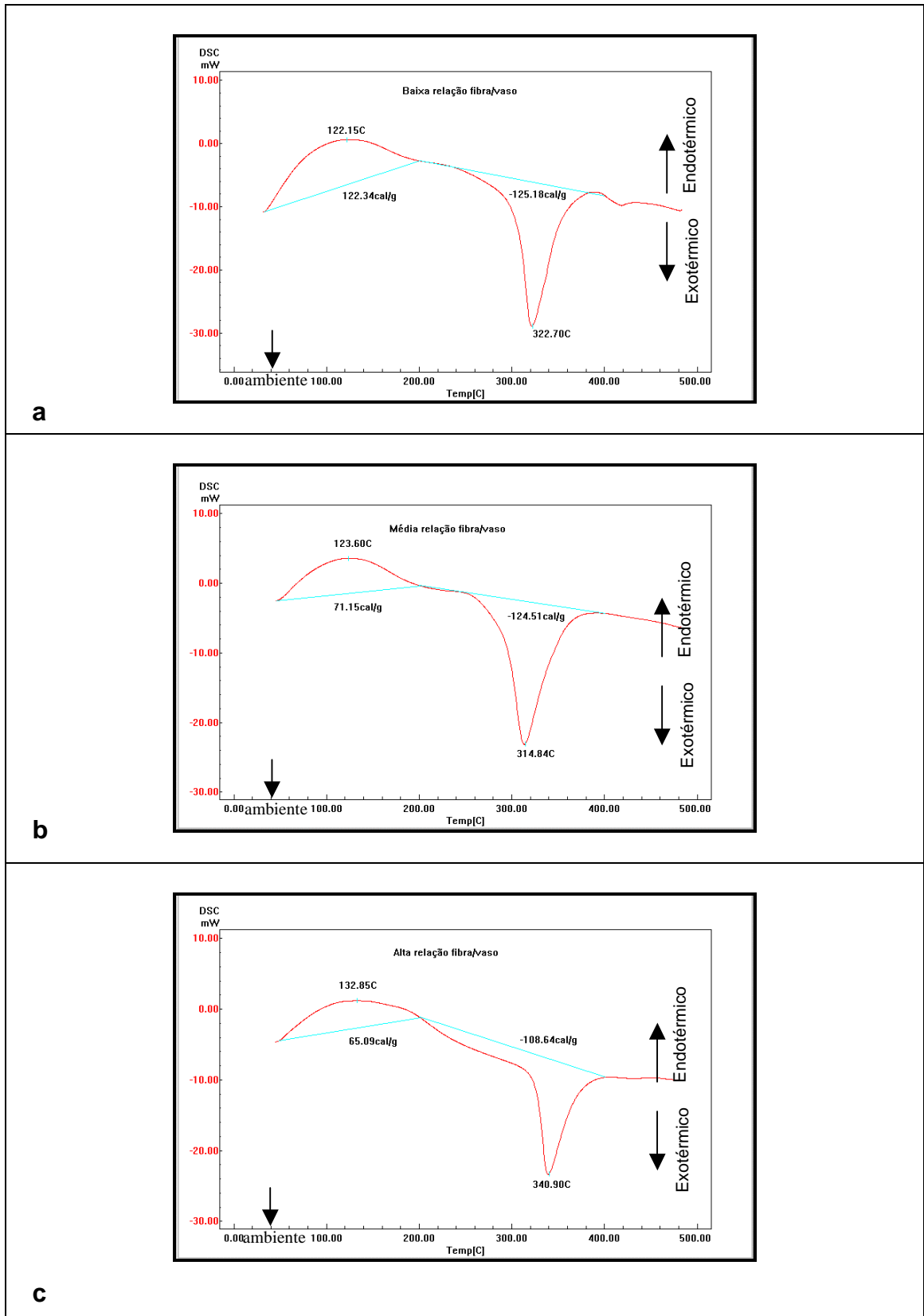


Figura 19 - Termogramas obtidos de DSC da polpa. (a) Polpa de baixa relação fibra/vaso; b) polpa de média relação fibra/vaso; c) polpa de alta relação fibra/vaso.

O decréscimo do grau de polimerização com produção insignificante de voláteis ocorre em temperaturas moderadas (<250 °C), enquanto uma intensiva degradação da celulose acontece em altas temperaturas, sendo detectadas, principalmente, as levoglucosanas (SOARES et al, 1995).

Segundo Devallencourt et al. (1996), quando uma celulose pura é aquecida em um ambiente não reativo, vários produtos de pirólise são formados. Estes produtos podem ser, convenientemente, agrupados em três classes, dependendo de sua volatilidade: “chars”, “tars” e gases. “Chars” são resíduos não voláteis, com alto conteúdo molecular. “Tars” são misturas de um grande número de moléculas de alto peso molecular, que são voláteis na temperatura de pirólise, mas condensam em temperatura ambiente (principalmente composto anidro). Gases são produtos de baixo peso molecular (CO, CO₂ e água).

Tsujiyama e Miyamori (2000) determinaram o comportamento de amostras de celulose e hemiceluloses, durante aquecimento térmico, utilizando análises de DSC. A holocelulose e -celulose apresentaram dois picos exotérmicos, 340 °C e 428 °C, 336 °C e 488 °C, respectivamente, enquanto o principal pico exotérmico para as galactoglucomanas foi detectado na faixa de 330 a 360 °C. A celulose pura teve um grande pico exotérmico a 351 °C e outro pico mais a, aproximadamente, 508 °C. Provavelmente, estes dois picos de transição da celulose são devido a duas diferentes regiões, cristalina e amorfa, resultando, assim, no aparecimento de dois picos exotérmicos. Outras principais transições, em outros polissacarídeos, foram observadas entre 300 e 370 °C.

Análises de lignina de DSC, realizadas por Tsujiyama e Miyamori (2000) apresentaram um intenso pico exotérmico a 533 °C, enquanto, para o complexo lignina-carboidratos, o pico exotérmico apareceu a 485 °C.

Os parâmetros termodinâmicos obtidos pelo aquecimento térmico das amostras de polpa, avaliadas no presente estudo, são apresentados na Tabela 7. Os valores de entalpia para o fenômeno endotérmico das amostras de polpa de baixa, média e alta relação fibra/vaso foram, respectivamente: 122,34 cal/g, 92,05 cal/g e 65,09 cal/g. Apesar de todas as amostras terem sido testadas com o mesmo teor de umidade (6%), à medida que a relação fibra/vaso foi diminuindo e, conseqüentemente, aumentando o teor de elementos de vasos, uma maior energia foi necessária para a ocorrência da evaporação das moléculas de água contidas nas amostras.

Tabela 7 - Parâmetros cinéticos obtidos de DSC das amostras de polpa

Tipo de polpa	Picos	T (°C)	H (cal/g)	Ea (kJ/mol)	N
Baixa relação fibra/vaso	Pico endotérmico	122	122,34	20,38	1,8
	Pico exotérmico	323	-125,18	49,47	3,3
Média relação fibra/vaso	Pico endotérmico	124	92,05	28,38	2,8
	Pico exotérmico	314	-118,66	101,07	2,4
Alta relação fibra/vaso	Pico endotérmico	133	65,09	19,10	1,0
	Pico exotérmico	340	-108,64	25,23	3,4

T: temperatura do pico; H: entalpia; Ea: energia de ativação; N: ordem de reação. em que, os picos endotérmicos foram observados entre ambiente e 200 °C e os picos exotérmicos entre 200 e 400 °C.

Com o intuito de explicar esta diferença no consumo de energia, as amostras de polpa, foram submetidas a um teste de resistência à passagem de ar, conforme descrito no item materiais e métodos. Este teste constitui uma medida, que mostra o grau de porosidade do papel, sendo que um papel menos poroso terá uma maior resistência à passagem de ar. Os valores encontrados para a polpa de baixa e alta relação fibra/vaso foram, respectivamente: 4,05 s/100cm³ e 0,97 s/100cm³ de ar. Baseado neste resultado, pode-se inferir que quanto maior a resistência à passagem de ar, maior é a energia necessária para que ocorra a evaporação das moléculas de água retidas na estrutura da polpa, durante o processo de aquecimento nas análises de DSC. Este comportamento provavelmente se explica devido aos altos teores de finos encontrado para a polpa de baixa relação fibra/vaso.

Sabe-se que numa reação a diferença entre as entalpias dos produtos e dos reagentes corresponde à variação de entalpia ($\Delta_r H$). Em uma reação exotérmica a entalpia dos produtos (H_p) é menor que a entalpia dos reagentes (H_r) e, portanto, o $\Delta_r H$ é negativo. Os valores encontrados nas reações exotérmicas para as amostras de polpa estão mostrados na Tabela 7. Apesar das amostras de polpa de baixa, média e alta relação terem apresentados basicamente o mesmo grau de polimerização, indicados pela viscosidade mostrados na Tabela 5, podemos observar na Tabela 7 que a energia liberada na despolimerização das cadeias de celulose foram diferentes.

Os resultados obtidos na caracterização tecnológica das polpas apresentadas anteriormente na Tabela 5, no item 4.1.1., mostraram que as amostras de polpa de alta relação fibra/vaso apresentaram um maior comprimento médio do material fibroso, e

um maior valor de coarseness, comparado as polpa de baixa e média relação fibra/vaso. O que acarretou na formação de folhas mais porosas o que provavelmente levou a uma maior acessibilidade para a quebra das ligações glicosídicas das cadeias, levando assim a uma menor liberação de energia durante o processo de aquecimento da amostra.

4.2.1.3. Resultados da interação entre polpa e tinta

As figuras 20, 21 e 22 mostram os termogramas de interação das amostras de polpa com as tintas offset, na taxa de aquecimento de 20 °C/min, de 25 °C até a temperatura de 500 °C. As áreas sob as curvas indicam a entalpia, em cal/g, envolvida no fenômeno. As curvas utilizadas no cálculo da energia de ativação são mostradas no apêndice 2C, 2D e 2E. Os resultados dos parâmetros cinéticos, encontrados na interação das amostras de polpa com as tintas, são apresentados nas tabelas 8, 9 e 10.

Observa-se que, na interação, tanto o fenômeno endotérmico quanto o fenômeno exotérmico foram semelhantes aos das amostras de polpa, antes da aplicação da tinta offset, sendo que o fenômeno endotérmico apresentou uma temperatura de pico variando de 120 a 134 °C. Segundo Hartus (1999), em análises de DSC, as interações entre as tintas e fibras podem ser detectadas por mudanças no consumo de energia e, ou na temperatura de pico correspondente a esta energia.

Conforme se observa nas tabelas 8, 9 e 10, os valores de entalpia das interações entre polpa e tinta, para todas as amostras, foram sempre menores em comparação com aqueles encontrados nas amostras de polpa (Tabela 7). Para esclarecer esta diminuição no consumo de energia, durante a análise de DSC, no fenômeno endotérmico para a interação entre as polpas e as tintas offset, as seguintes hipóteses avaliadas sob o item 4.2.4, a posteriori, são propostas.

- Hipótese 1: a quantidade de moléculas de água na polpa e, ou as moléculas de solvente na tinta diminuam.
- Hipótese 2: a quantidade de moléculas de água na polpa e, ou do solvente na tinta é igual, sendo esta diferença dada pela energia liberada na adesão do pigmento da tinta aos componentes da polpa.

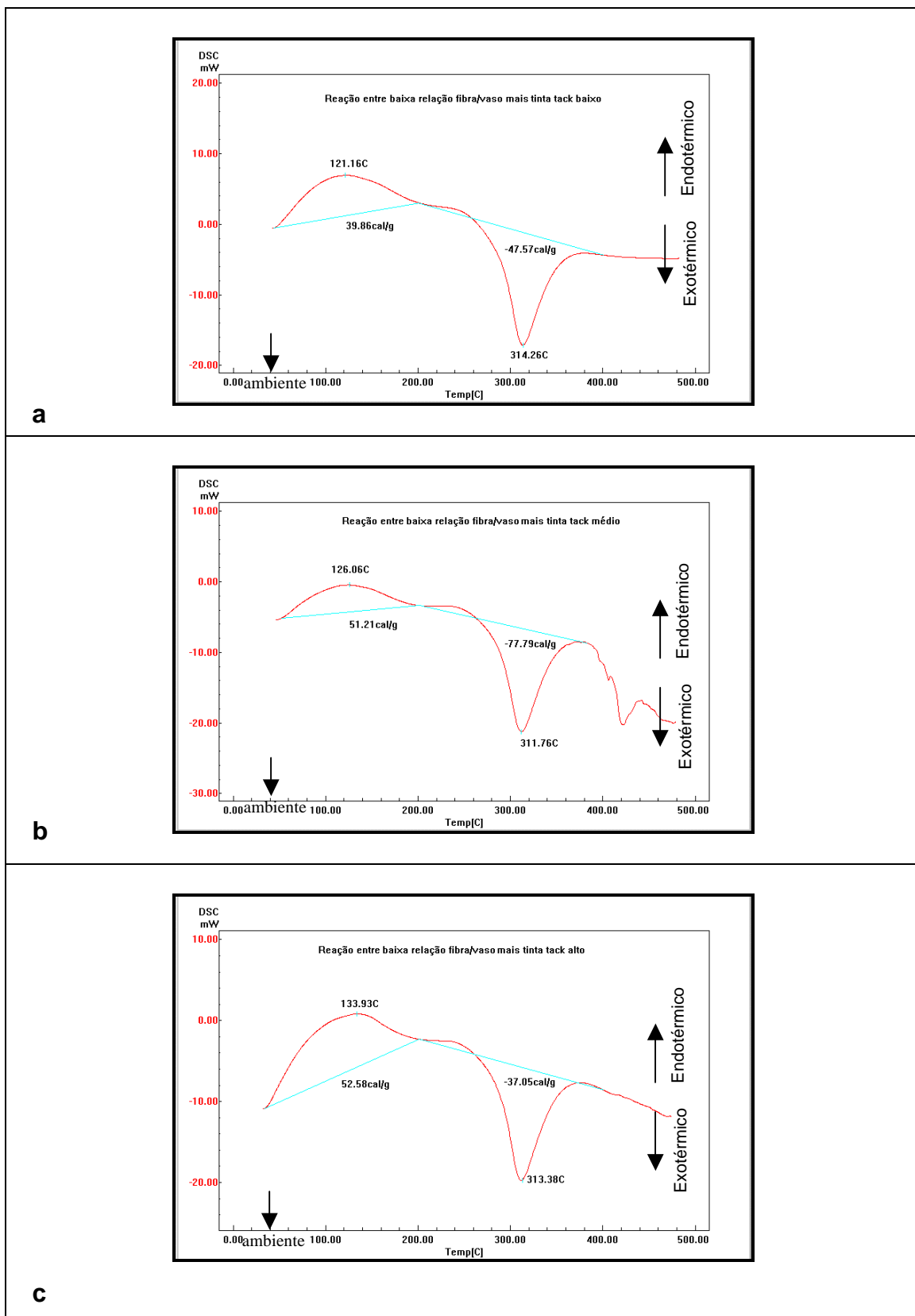


Figura 18 - Termogramas obtidos de DSC da interação entre polpa de baixa relação fibra/vaso e tinta. (a) Polpa e tinta de tack baixo; b) polpa e tinta de tack médio; c) polpa e tinta de tack alto.

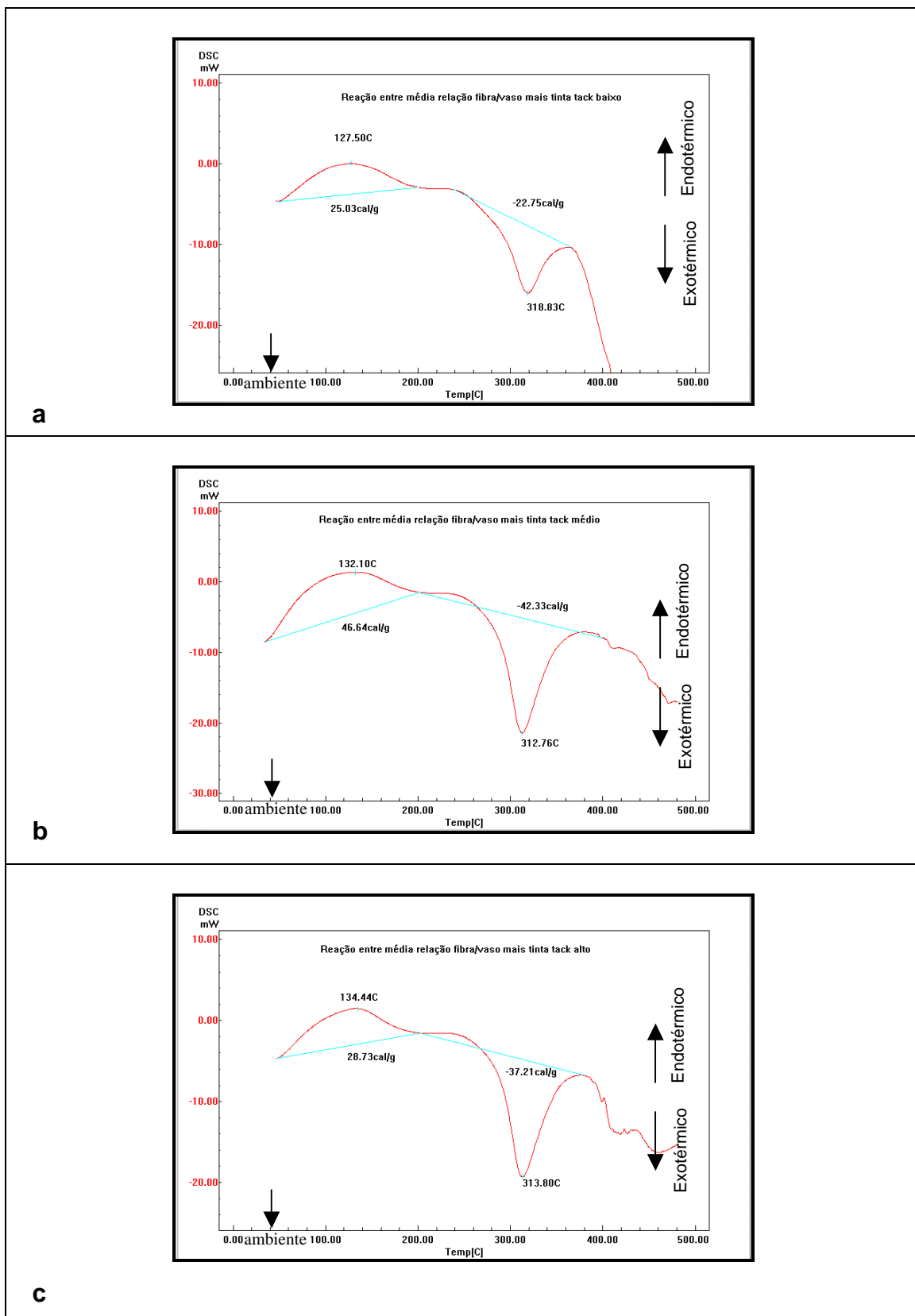


Figura 19 - Termogramas obtidos de DSC da interação entre polpa de média relação fibra/vaso e tinta, (a) Polpa e tinta de tack baixo; b) polpa e tinta de tack médio; c) polpa e tinta de tack alto.

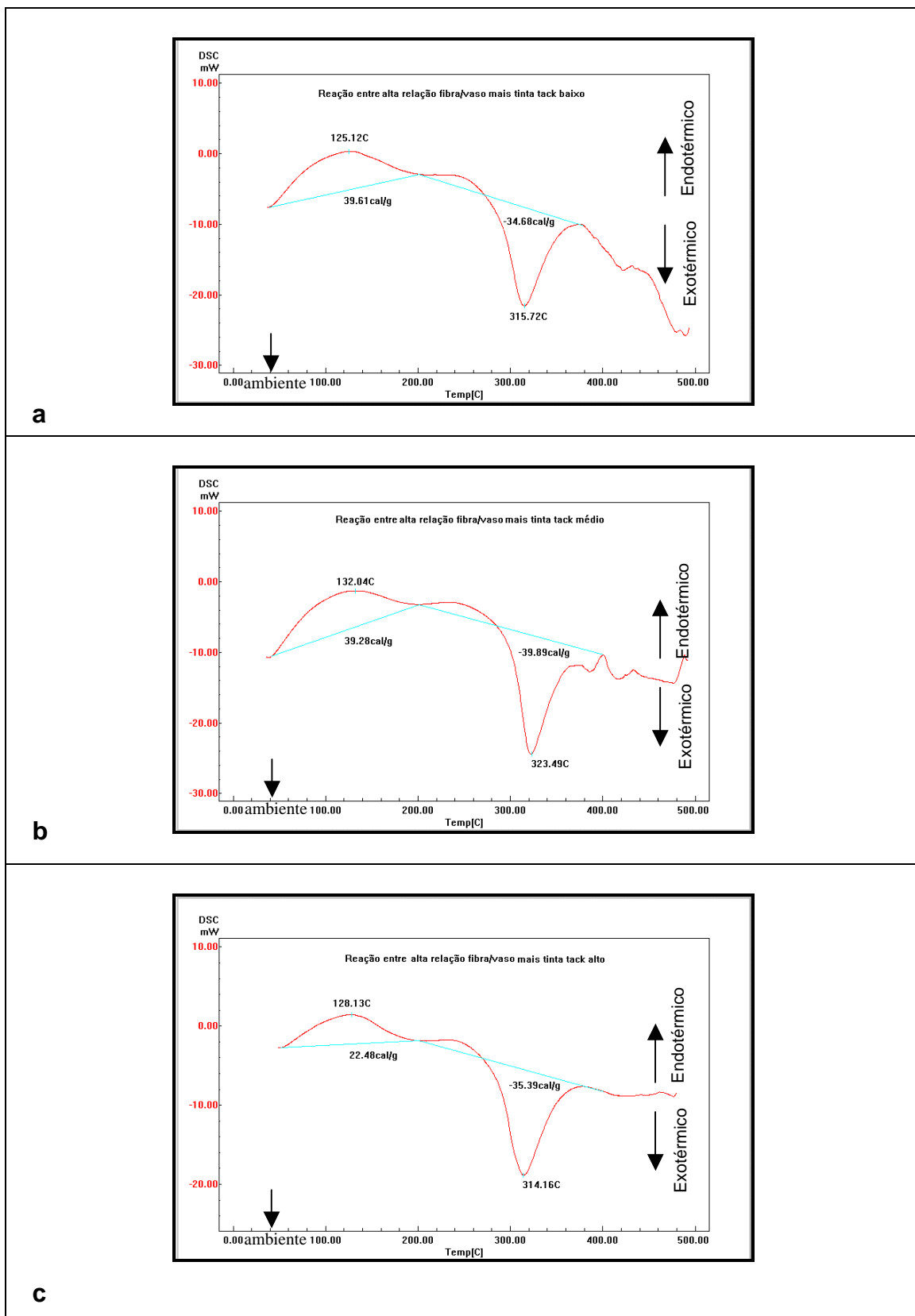


Figura 22 - Termogramas obtidos de DSC da interação entre polpa de alta relação fibra/vaso e tinta. (a) Polpa e tinta de tack baixo; b) polpa e tinta de tack médio; c) polpa e tinta de tack alto.

Tabela 8 - Parâmetros cinéticos obtidos de DSC da interação entre polpa de baixa relação fibra/vaso e tintas de impressão offset

Baixa fibra/vaso	Picos	T (°C)	H (cal/g)	Ea (kJ/mol)	N
Tinta tack baixo	Pico endotérmico	121	39,86	20,66	1,5
	Pico exotérmico	314	-47,57	78,57	3,4
Tinta tack médio	Pico endotérmico	126	52,20	16,91	2,1
	Pico exotérmico	312	-78,80	70,68	3,1
Tinta tack alto	Pico endotérmico	133	52,58	24,22	1,1
	Pico exotérmico	340	-37,05	73,46	4,4

T: temperatura do pico; H: entalpia; Ea: energia de ativação; N: ordem de reação. em que, os picos endotérmicos foram observados entre ambiente e 200 °C e os picos exotérmicos entre 200 e 400 °C.

Tabela 9 - Parâmetros cinéticos obtidos de DSC da interação entre polpa de média relação fibra/vaso e tintas de impressão offset

Média fibra/vaso	Picos	T (°C)	H (cal/g)	Ea (kJ/mol)	N
Tinta tack baixo	Pico endotérmico	127	25,03	21,26	1,4
	Pico exotérmico	319	-22,75	58,22	3,7
Tinta tack médio	Pico endotérmico	132	46,64	26,12	1,6
	Pico exotérmico	313	-42,33	56,29	3,6
Tinta tack alto	Pico endotérmico	134	28,73	26,63	1,5
	Pico exotérmico	314	-37,21	76,62	3,6

T: temperatura do pico; H: entalpia; Ea: energia de ativação; N: ordem de reação. em que, os picos endotérmicos foram observados entre ambiente e 200 °C e os picos exotérmicos entre 200 e 400 °C.

Tabela 10 - Parâmetros cinéticos obtidos de DSC da interação entre polpa de alta relação fibra/vaso e tintas de impressão offset

Alta fibra/vaso	Picos	T (°C)	H (cal/g)	Ea (kJ/mol)	N
Tinta tack baixo	Pico endotérmico	125	39,61	24,24	1,4
	Pico exotérmico	316	-34,68	87,54	3,8
Tinta tack médio	Pico endotérmico	132	39,28	17,95	1,5
	Pico exotérmico	323	-39,89	60,04	4,0
Tinta tack alto	Pico endotérmico	128	22,48	24,56	1,7
	Pico exotérmico	314	-35,39	78,00	2,9

T: temperatura do pico; H: entalpia; Ea: energia de ativação; N: ordem de reação. em que, os picos endotérmicos foram observados entre ambiente e 200 °C e os picos exotérmicos entre 200 e 400 °C.

4.2.2. Análises de Termogravimetria (TGA)

Com o objetivo de testar as hipóteses propostas no item 4.2.2.3, foram feitas análises de termogravimetria, no equipamento TGA, das amostras de polpa, de tinta e da interação de polpa e tinta. Os resultados de perda de massa, ao longo de uma taxa de aquecimento de 15 °C/min, de 25 °C até a temperatura de 500 °C, são mostrados em termogramas nas figuras 23, 24, 25, 26 e 27, enquanto os resultados da perda de massa, em mg, estão apresentados nos apêndices 3A e 3B.

Nos termogramas obtidos no equipamento TGA, a perda de massa é dada em função da temperatura, sendo representada pela linha vermelha, enquanto a curva lilás é a derivada primeira da curva de perda de massa, sendo os picos correspondentes à perda máxima de massa.

4.2.2.1. Resultados das amostras de tintas offset

A Figura 23 mostra o termograma, obtido no equipamento TGA, das amostras de tinta offset na taxa de aquecimento de 15 °C/min, de 25 °C até a temperatura de 500 °C. Os resultados da perda de massa, em mg, por faixa de temperatura estão apresentados no Apêndice 3A.

Para as amostras de tinta, observa-se uma perda de massa inicial com a temperatura de pico variando de 173 a 186 °C, que é correspondente àquela encontrada nas análises de DSC, devido à evaporação do solvente. No entanto, o atraso na temperatura de pico pode ser explicado em razão de uma maior quantidade de massa, utilizada nesta análise, em relação à anterior. O segundo pico apresentou uma máxima perda de massa, variando de 391 a 433 °C. Este pico é correspondente à degradação de alguns dos componentes da tinta, como óleos, resinas e parte dos pigmentos, conforme inferido pelos resultados das análises de espectroscopia. A perda de massa não totalizada em 100% é explicada, em razão da alta estabilidade térmica do pigmento cobre ftalocianina, que até 500 °C não é degradada completamente.

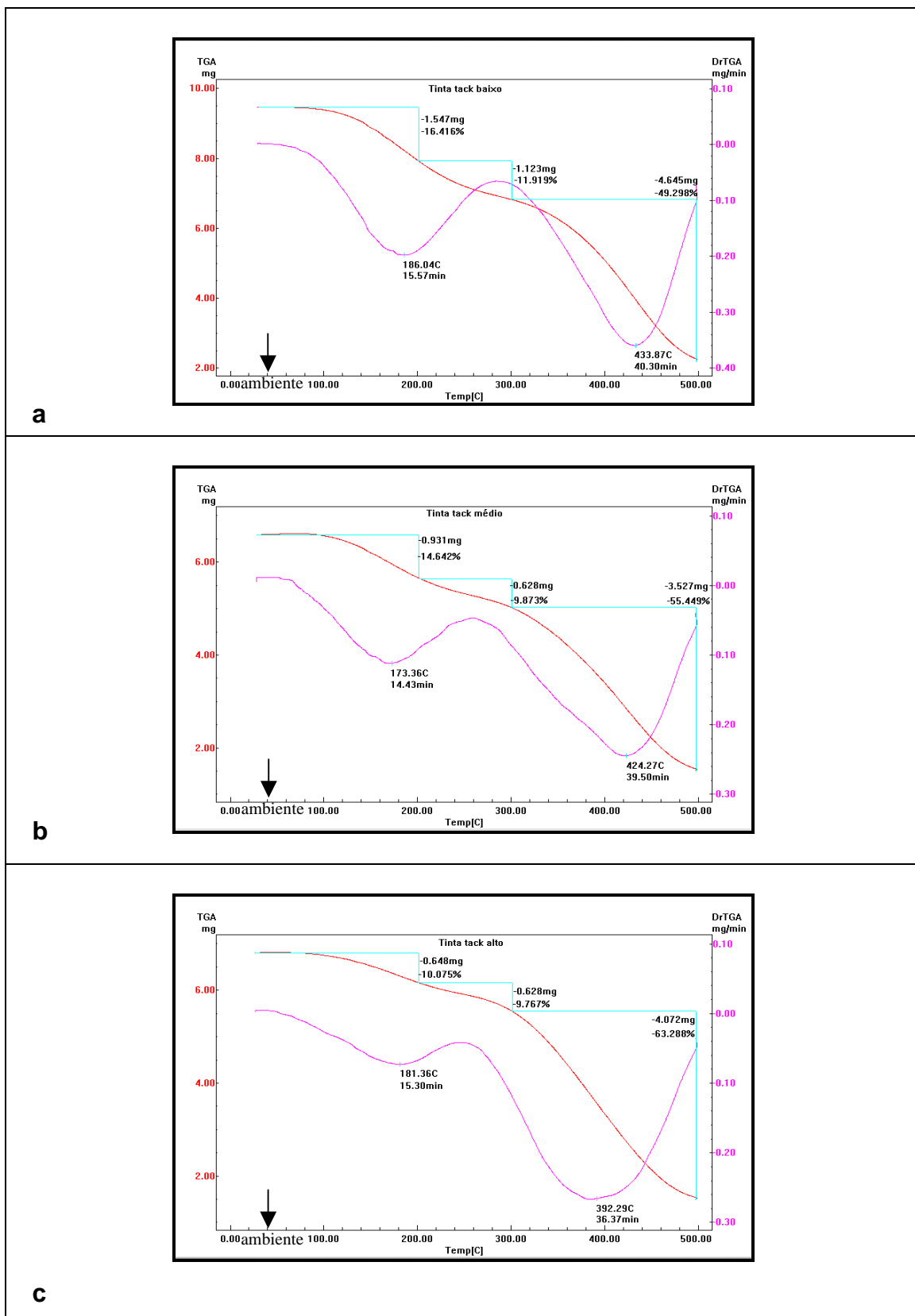


Figura 23 - Termogramas obtidos de TGA das amostras de tinta. (a) Tack baixo; b) tack médio; c) tack alto.

4.2.2.2. Resultados das amostras das polpas

A Figura 24 mostra o termograma de TGA da polpa de baixa relação fibra/vaso taxa de aquecimento de 15 °C/min, de 25 °C até a temperatura de 500 °C. Os resultados da perda de massa, em mg, por faixa de temperatura estão apresentados no Apêndice 3A.

Para as amostras de polpa, observou-se uma perda máxima de massa variando de 57 a 70 °C correspondente àquelas encontradas nas análises de DSC, que correspondem à evaporação das moléculas de água. Observou-se, também, uma perda de massa mais intensa com picos variando de 351 a 361 °C. Como nas análises de DSC, esta perda de massa pode ser devida à despolimerização da cadeia de celulose, seguida de formação de levoglucosanas.

Para todas as amostras de celulose, estudadas por Devallencourt et al. (1996), a primeira perda de massa observada é atribuída à evaporação da água. Durante a segunda perda de massa (T=364 °C), água, CO e CO₂ foram detectados por espectroscopia de infravermelho. Por TG/FTIR, esses compostos representaram somente 13,1% da perda de massa de 64,7%, detectada nessa temperatura. A diferença de 51,6% é devida à evaporação de “tars”. A formação de “tars” pode ser resultado da quebra de ligações 1,4 glicosídicas da celulose. Por outro lado, a cisão de ligações 1,5 acetal permite a abertura do anel aromático com formação de “chars” e gases. Os sinais mostrados pelo comprimento de onda de 3595 cm⁻¹ e 1065 cm⁻¹, atribuídos a grupos álcool, e 2833 cm⁻¹ e 1182 cm⁻¹, atribuídos a grupos éter, correspondem àqueles esperados devido à evaporação de levoglucosanas (1,6-anidro- D-glucopiranoose).

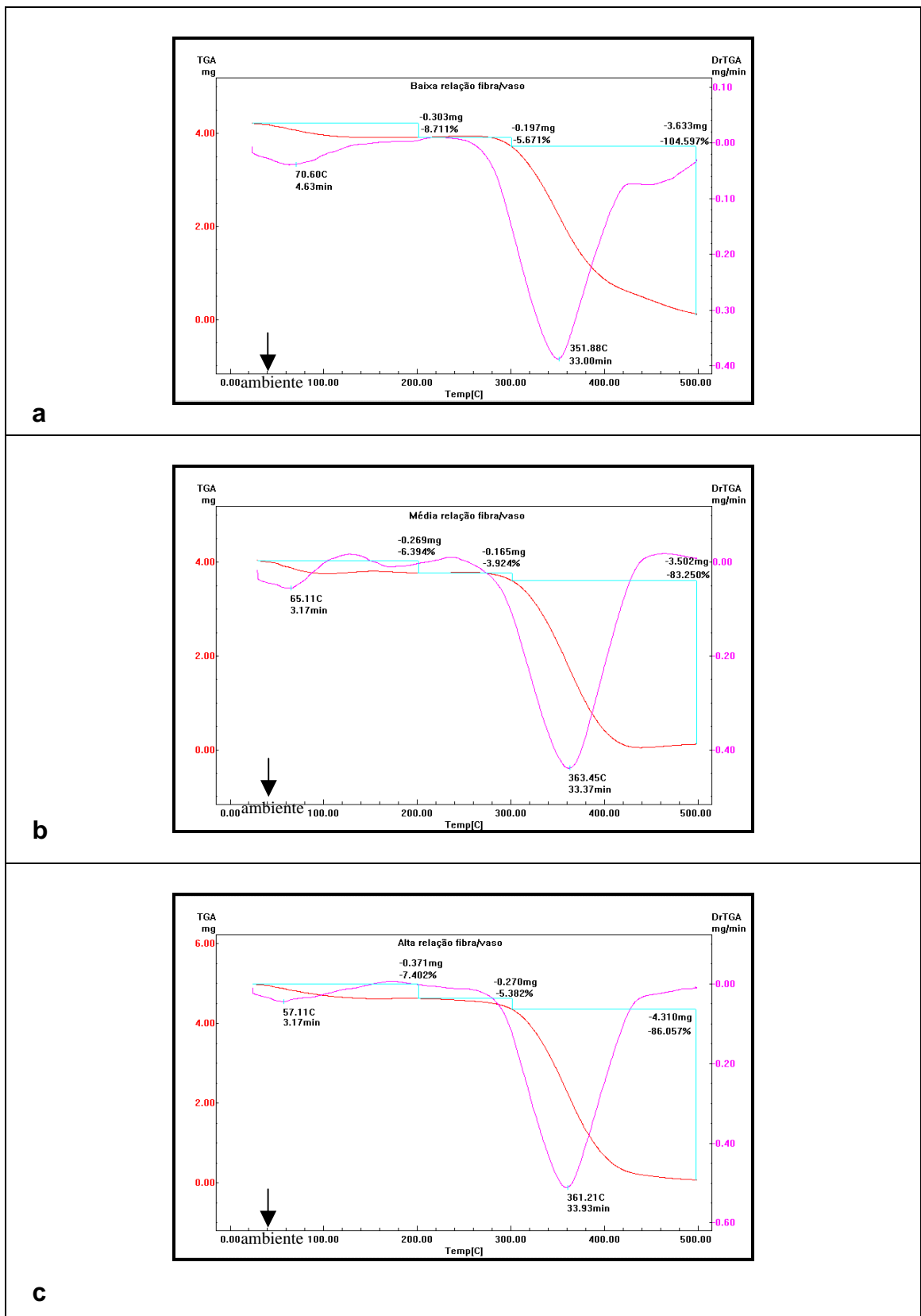


Figura 24 - Termogramas obtidos de TGA da polpa. (a) Baixa relação fibra/vaso; b) média relação fibra/vaso; c) alta relação fibra/vaso.

4.2.2.3. Resultados da interação entre polpa e tinta

Segundo Hartus (1999), as interações entre os componentes da tinta e fibra, em TGA, ocorrerão com mudanças na perda de massa a uma determinada faixa de temperatura, mudanças nas taxas de perda de massa ou mudanças na temperatura correspondente à mais alta taxa de perda de massa. No estudo de uma tinta “ink-jet”, a curva típica mostrou duas perdas de massa, devido aos dois tipos de solventes utilizados e uma terceira perda devido à degradação do pigmento.

As figura 25, 26 e 27 mostram os termogramas obtidos de TGA da interação entre as amostras de polpa com a tinta offset, a uma taxa de aquecimento de 15 °C/min, de 25 °C até a temperatura de 500 °C. Os resultados da perda de massa, em mg, por faixa de temperatura estão apresentados no Apêndice 3B.

Nos termogramas obtidos da interação entre as amostras de polpa e tintas, observa-se que há uma perda de massa inicial na faixa de temperatura ambiente a 200 °C e uma perda de massa mais pronunciada, como aquelas encontradas nas análises realizadas no DSC, na faixa de 300 a 500 °C.

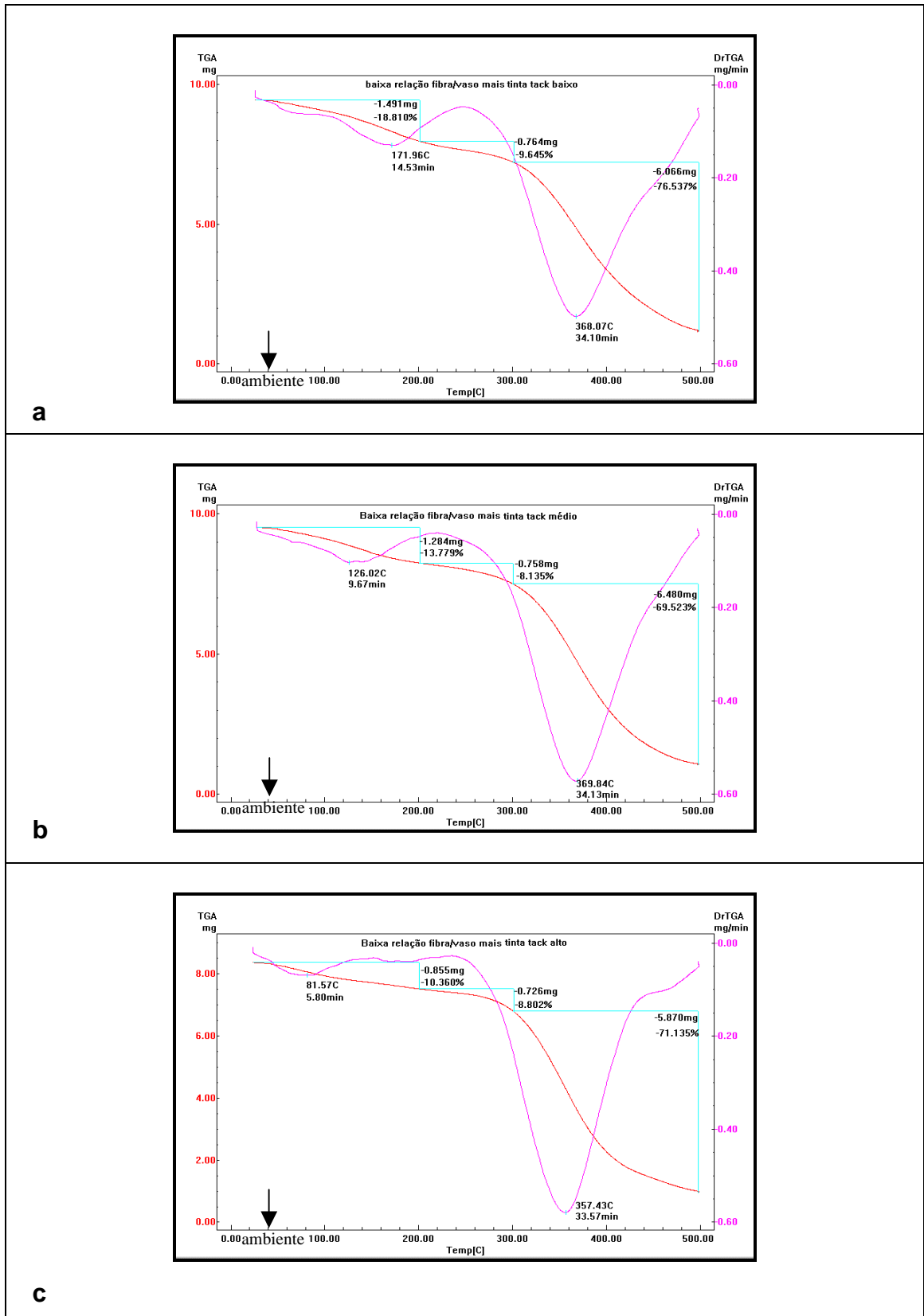


Figura 25 - Termogramas obtidos de TGA da interação entre polpa de baixa relação fibra/vaso e tinta. (a) Polpa e tinta de tack baixo; b) polpa e tinta de tack médio; c) polpa e tinta de tack alto.

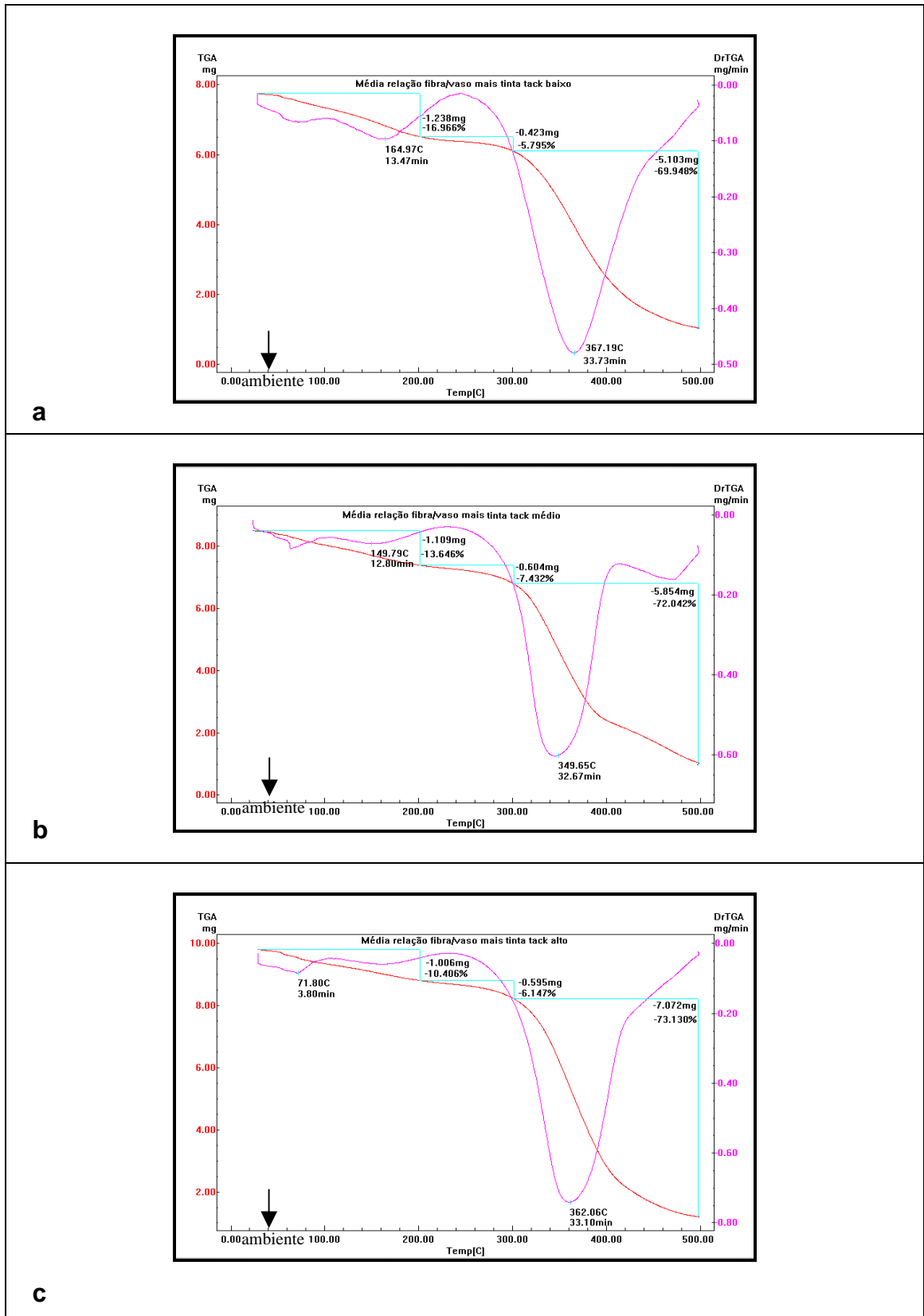


Figura 26 - Termogramas obtidos de TGA da interação entre polpa de média relação fibra/vaso e tinta. (a) Polpa e tinta de tack baixo; b) polpa e tinta de tack médio; c) polpa e tinta de tack alto.

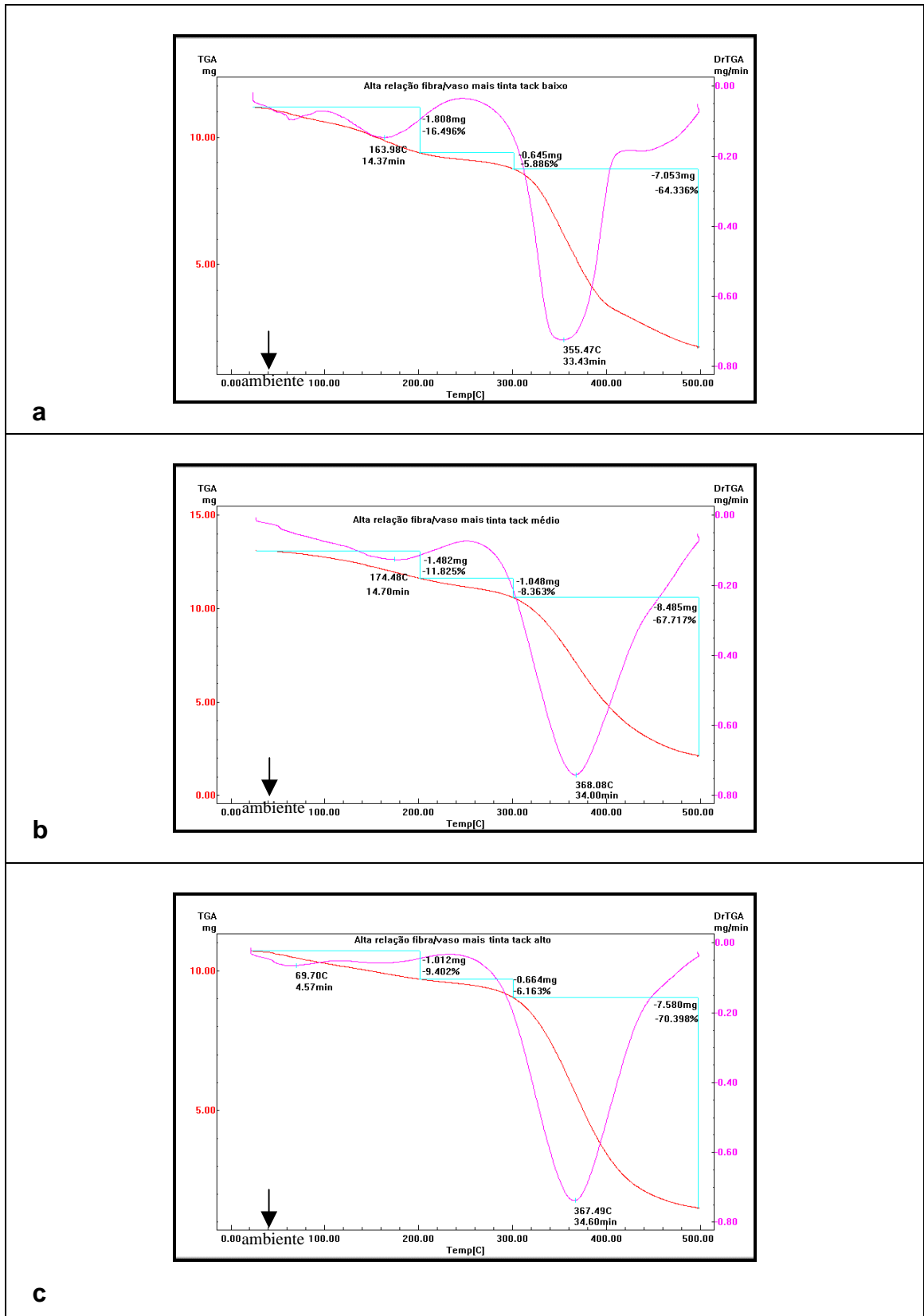


Figura 27 - Termogramas obtidos de TGA da interação entre polpa de alta relação fibra/vaso e tinta. (a) Polpa e tinta de tack baixo; b) polpa e tinta de tack médio; c) polpa e tinta de tack alto.

Os valores de perda de massa na interação entre polpa e tinta, na faixa de temperatura ambiente a 200 °C, que representa tanto a evaporação de moléculas de água das amostras de polpa quanto a evaporação do solvente da tinta, foram corrigidos para os mesmos valores de massa utilizados, individualmente, para polpa e para tinta. Os cálculos para estas correções estão exemplificados no Apêndice 4A.

Nas figuras 28, 29 e 30 são apresentados os valores previstos e obtidos, para perda de massa na faixa de temperatura ambiente a 200 °C, relativos ao somatório da evaporação de moléculas de água da polpa e moléculas de solvente na tinta, nas análises de TGA.

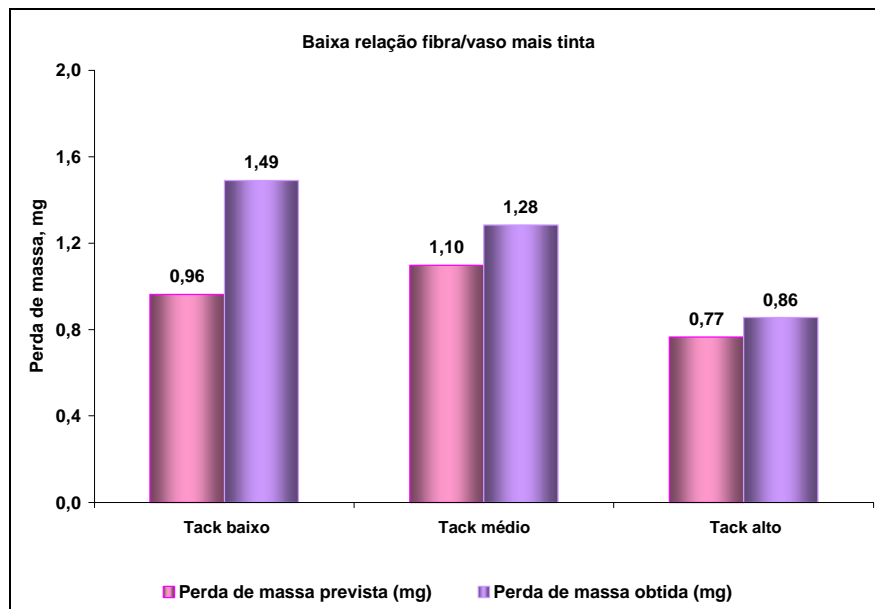


Figura 28 - Valores de perda de massa obtidos de TGA da interação entre polpa de baixa relação fibra/vaso e tinta de tack baixo, médio e alto.

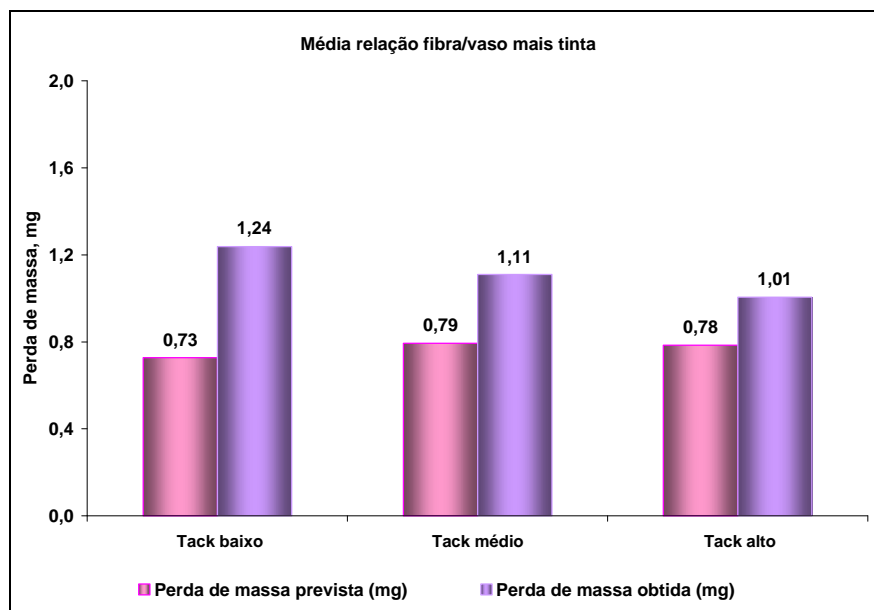


Figura 29 - Valores de perda de massa obtidos de TGA da interação entre polpa de média relação fibra/vaso e tinta de tack baixo, médio e alto.

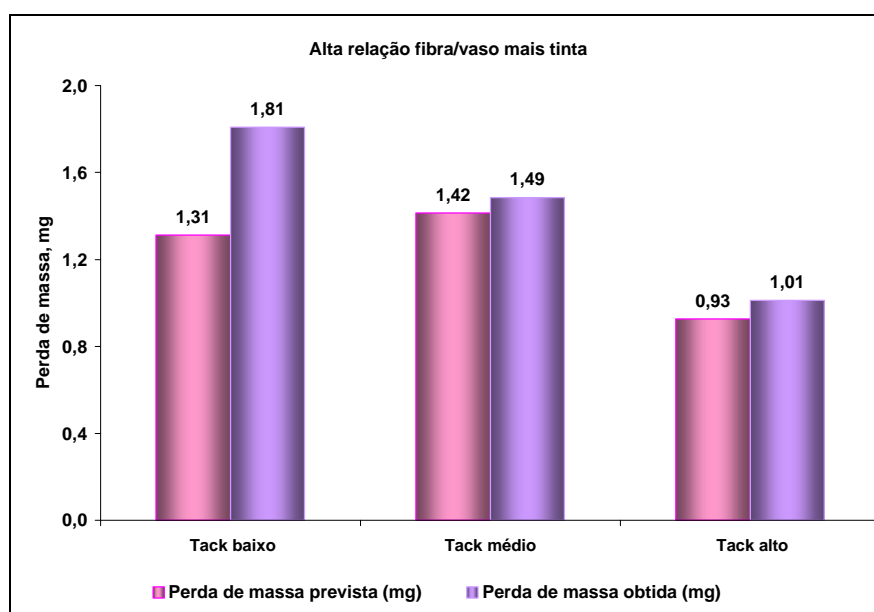


Figura 30 - Valores de perda de massa obtidos de TGA da interação entre polpa de alta relação fibra/vaso e tinta de tack baixo, médio e alto.

4.2.3. Interação de fibras e elementos de vasos com tintas de impressão offset

Nas figuras 28, 29 e 30, observa-se que a quantidade de moléculas de água e solvente evaporadas na interação foi superior à quantidade prevista, para todas as amostras em estudo. Conforme as hipóteses propostas no item 4.1.2.3¹, pode-se rejeitar a Hipótese 1 e aceitar a Hipótese 2, inferindo que aquela diferença entre os valores de entalpia do pico endotérmico na análise de DSC foi devida à energia liberada (processo exotérmico) para aderir o pigmento da tinta na polpa.

Os valores de entalpia, em cal/g, previstos para o fenômeno endotérmico na interação, correspondem ao somatório de evaporação de moléculas de água no substrato de polpa mais as moléculas de solvente da tinta. Estes cálculos são exemplificados no Apêndice 4B e são representados pela barra azul nas figuras 31, 32 e 33. Os valores reais, obtidos de Calorimetria Diferencial de Varredura para este fenômeno, são indicados pela barra de cor rosa, enquanto a diferença entre a entalpia estimada e a real é representada pela barra amarela.

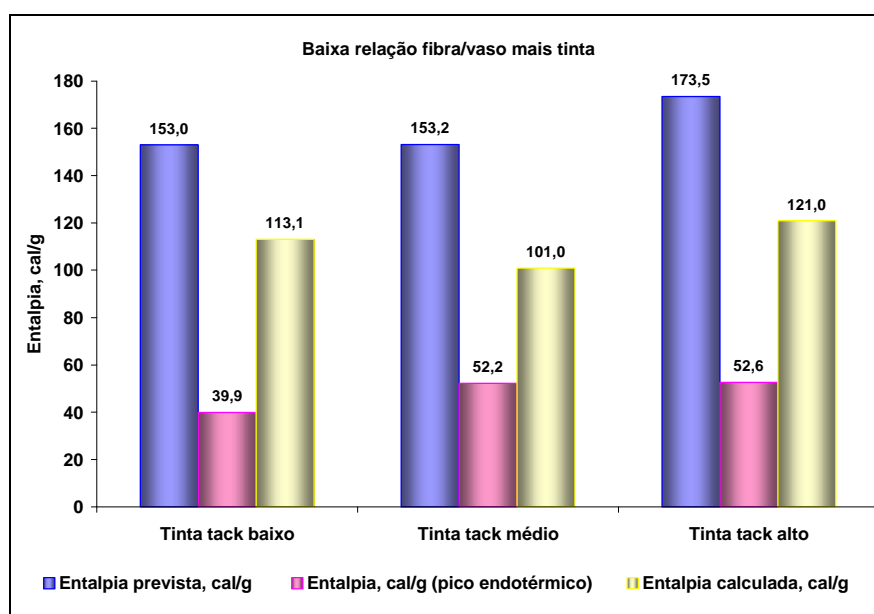


Figura 31 - Valores de entalpia obtidos de DSC da interação entre polpa de baixa relação fibra/vaso e tinta de tack baixo, médio e alto.

¹ Hipótese 1: A quantidade de moléculas de água na polpa e, ou as moléculas de solvente na tinta diminuem

Hipótese 2: A quantidade de moléculas de água na polpa e, ou do solvente na tinta é igual, sendo a diferença dada pela energia liberada na adesão do pigmento da tinta nos componentes da polpa.

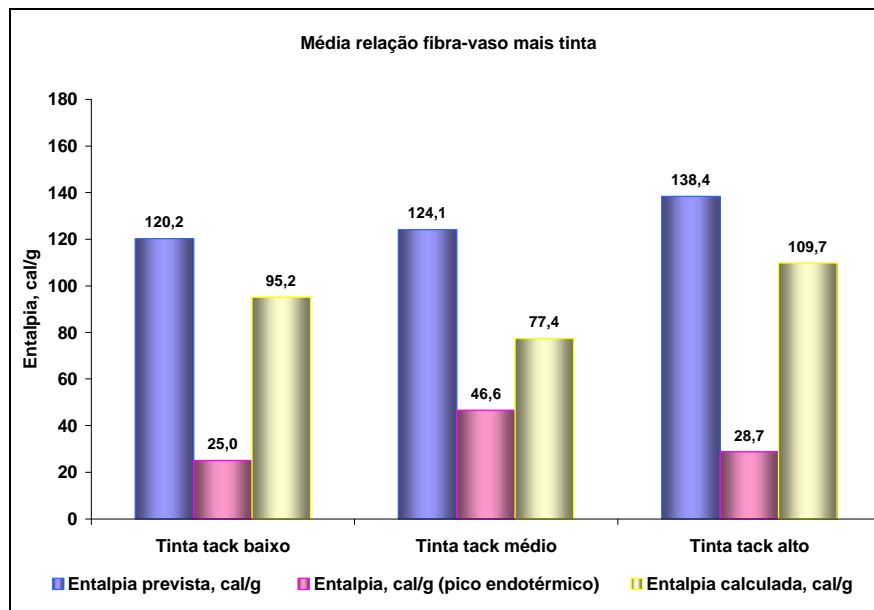


Figura 32 - Valores de entalpia obtidos de DSC da interação entre polpa de média relação fibra/vaso e tinta de tack baixo, médio e alto.

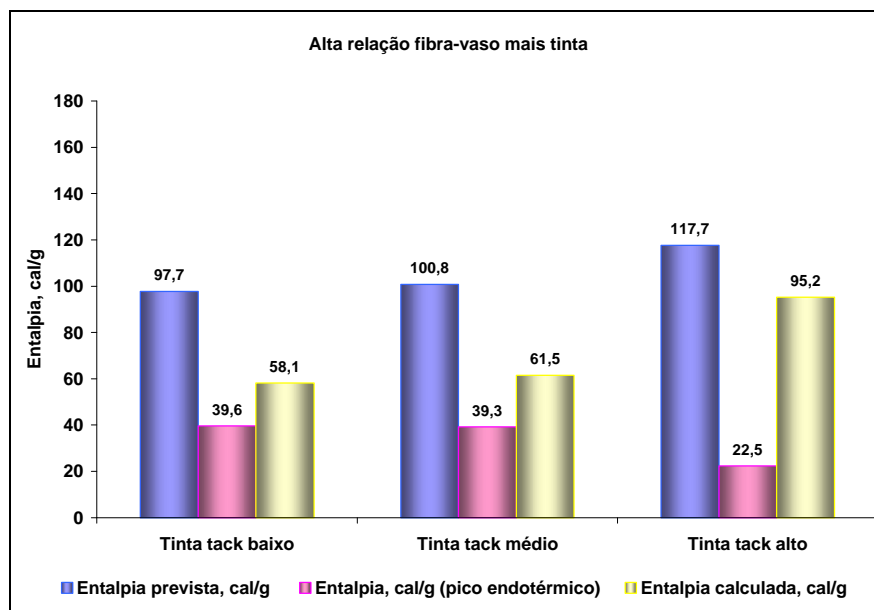


Figura 33 - Valores de entalpia obtidos de DSC da interação entre polpa de alta relação fibra/vaso e tinta de tack baixo, médio e alto.

Os valores de entalpia obtidos pela adesão do pigmento da tinta nas polpas variaram de 58,1 a 121,0 cal/g (Figuras 31, 32 e 33). De acordo com os valores de entalpia, pode-se inferir que esta adesão não ocorreu por ligações covalentes, em que é necessária uma energia de 4000 a 5000 cal/g, mas, provavelmente, ocorreu por meio de

adsorção física (ligações de hidrogênio, forças de van der Waals, atração eletrostática) e penetração das moléculas do pigmento através dos capilares das fibras.

Sabe-se que as tintas offset são, basicamente, compostas por uma parte denominada veículo (óleos e resinas) e outra, composta por pigmentos. Vale ressaltar que as resinas alquídicas apresentam, como sítios reativos, os grupos carboxílicos, sendo que os pigmentos podem apresentar uma carga superficial positiva, podendo ambos componentes ligar-se, possivelmente, com os sítios reativos na polpa.

Johansson et al. (1989) estudaram o modo como as resinas alquídicas são retidas na superfície da celulose. Concluíram que as interações químicas podem ocorrer entre os grupos dos ácidos carboxílicos, nas resinas alquídicas e nos sítios reativos da superfície da celulose. Neste caso, a resina se ligará à superfície das fibras por um fenômeno exotérmico (ΔH : -9,4 kJ/mol), determinado por interações intermoleculares do tipo forças de van der Waals, mas, não por ligações químicas.

Os estudos de aplicação de corantes naturais para produção de papéis, realizados por Frinhani (2003), mostraram que, nas interações entre as moléculas de corantes e as fibras, os processos endotérmicos prevaleceram sobre os exotérmicos, sendo que a coloração ocorre por meio de adsorção física. O valor mais positivo da entalpia de adsorção do corante (clorofilina cúprica), para a polpa não refinada, pode ser devido à maior energia consumida na dessolvatação, ou à menor energia liberada na interação com a polpa.

Frinhani e Oliveira (2005) ressaltam que, conforme a análise de componentes principais, os grupos hidroxílicos e carboxílicos não tiveram influência na retenção dos extratos de corantes de norbixina e curcumina, nas polpas refinadas e não refinadas. No entanto, esses grupos participaram, efetivamente, da retenção do sistema corante de clorofilina cúprica-sulfato de alumínio pela polpa não refinada. Por sua vez, os grupos hidroxílicos foram os responsáveis pela retenção do sistema corante de clorofilina cúprica-sulfato de alumínio pela polpa refinada.

Na Tabela 11, observa-se que quanto menor a relação fibra/vaso e, conseqüentemente, maior teor de elementos de vasos na fração, haverá uma tendência de aumento de energia liberada para adesão do pigmento ao substrato, em todas as amostras de tinta. Portanto, é provável que estas diferenças entre as frações com maior teor de elementos de vasos e maior teor de fibras seja decorrente da natureza química quanto física das amostras.

Tabela 11 – Valores de entalpia obtidos de DSC na interação entre amostras de tinta e amostras de polpa de baixa, média e alta relação fibra/vaso

Relação fibra/vaso	Entalpia, cal/g		
	Tinta tack baixo	Tinta tack médio	Tinta tack alto
Baixa	113,1	101,7	121,0
Média	95,2	77,4	109,7
Alta	58,1	61,5	95,2

As análises de carboidratos, na amostra de baixa relação fibra/vaso, apresentaram um maior conteúdo de xilanas e, conseqüentemente, menor teor de glucanas (Tabela 5). Sabe-se que as xilanas são as principais hemiceluloses presentes em folhosas. Estas apresentam, para cada 10 unidades de xilose, sete unidades de grupos acetila e de uma a duas unidades de ácido 4-0-metilglucurônico. A celulose que é o principal carboidrato presente na madeira, denominado glucanas, apresenta, como grupos funcionais os grupos alcoólicos, hemiacetálicos e grupos carboxílicos.

Sabe-se que a reatividade das hemiceluloses é maior que aquela da celulose, devido a diferenças químicas e físicas destes componentes. Quanto à química, as hemiceluloses apresentam um maior número de grupos funcionais, como acetila, carboxila e metoxila; e os seus monômeros são menos estáveis por apresentarem anéis de cinco carbonos, além de possuírem um menor peso molecular, o que leva a uma menor estabilidade da molécula. Quanto às diferenças físicas, apresentam-se em cadeias ramificadas, conseqüentemente amorfas, que proporcionam maior acessibilidade ao interior de sua cadeia.

Assim, pode-se inferir que o maior teor de hemiceluloses presente na amostra, enriquecida por elementos de vasos, aumentou a reatividade do substrato devido ao maior número de possíveis sítios de reação, além de proporcionar maior acessibilidade a estes grupos reativos pela presença de cadeias ramificadas. Tal fato é, portanto, inverso ao da amostra enriquecida de fibras (maior relação fibra/vaso), que além de maior teor de glucanas, ainda apresenta cadeias mais cristalinas e possui menor quantidade de sítios reativos para adesão do pigmento.

Os elementos de vasos apresentam uma característica anatômica que os distingue das fibras, pois, possuem um diâmetro muito maior que estas. A forma mais comum à madeira de eucalipto é a denominada “barril”, que são células mais curtas e largas. Os estudos de separação dos componentes não fibrosos em madeira de carvalho,

realizados por Klungness e Sanyer (1981), mostraram que a superfície específica dos elementos de vasos foi quase 50% maior que as fibras, bem como o volume específico era duas vezes maior.

Desta forma, provavelmente, a fração de baixa relação fibra/vaso liberou uma quantidade maior de energia na adesão do pigmento ao substrato, devido ao fato de possuir uma maior superfície específica comparada à das fibras. Assim, além de possuir uma estrutura química com maior quantidade de sítios reativos, também, a área para uma possível interação será maior.

Os resultados de entalpia da interação dos diferentes substratos de polpa com as tintas de impressão offset mostraram que a interação varia de acordo com o tack da tinta. As tintas foram preparadas com os mesmos componentes químicos, variando apenas a quantidade de cada produto, alterando deste modo, apenas a pegajosidade da mesma.

A energia liberada na adesão do pigmento ao substrato foi maior para todas as amostras de polpa, ao utilizar a tinta de tack alto (Tabela 11). A explicação para este fenômeno baseia-se no teor de pigmento, usado na formulação deste tipo de tinta. Com os resultados de perda de massa das tintas, obtidos de TGA, observa-se uma perda de massa superior no pico exotérmico, correspondente à degradação das resinas e pigmentos, para a tinta de tack alto. Tal ocorrência leva a crer, que nesta formulação, estes últimos foram utilizados em maior quantidade, aumentando, assim, o número de partículas de pigmentos, por área, que aderiram ao substrato, liberando maior energia.

Segundo Shallhorn e Heintze (1997), o arrancamento de elementos de vasos em papéis não revestidos durante a impressão offset, é caracterizado por pequenos pontos brancos nas áreas impressas. Sabe-se que estes defeitos se repetirão, exatamente na mesma área impressa, após centenas de impressões, porém, eventualmente irão se tornando menores até desaparecerem. O exame de amostras impressas revelou um grande número de áreas brilhantes, sugerindo uma maior quantidade de tinta do que nas áreas ao redor. Esses pontos brilhantes foram, geralmente, identificados como elementos de vasos na superfície do papel. De acordo com esta observação, os vasos não têm problema inerente quanto a aceitar a tinta offset.

O presente estudo corrobora a afirmação dos autores Shallhorn e Heintze (1997) de que os elementos de vaso, por si só, não têm problemas em aceitar a tinta, pois, no presente estudo, a amostra enriquecida com elementos de vasos mostrou-se mais reativa do que a polpa contendo um maior teor de fibras. Esta diferença pode ser explicada não

somente por sua natureza física, mas, também por sua natureza química. Esta maior reatividade pode levar ao arrancamento (vessel picking) devido ao fato de haver uma maior interação dos elementos de vasos com a tinta de impressão offset, principalmente nas tintas de tack alto.

Além dos arrancamentos causados pelos elementos de vasos em papéis não revestidos, percebem-se ainda pontos brilhantes, que são chamados de “chão de estrelas”, no impresso. Estes pontos podem ser explicados pela diferença de reatividade dos elementos de vasos, presentes na superfície do papel, os quais não foram arrancados durante a impressão offset.

Na Figura 34, são apresentados as imagens tomadas de microscopia eletrônica de varredura da superfície das amostras de polpas, após aplicação das diferentes tintas offset. Tanto nas amostras de baixa relação fibra/vaso (Figura 34a, 34b e 34c) quanto nas amostras de polpa de média relação fibra/vaso (Figura 34d, 34e e 34f), não houve problemas quanto à aceitação das diferentes tintas.

Na amostra de polpa de alta relação fibra/vaso (Figura 34g, 34h e 34i), observa-se uma alta porosidade da folha formada, devido a menor resistência à passagem de ar, causada tanto pelo menor teor de finos quanto pelo menor número de material fibroso (Tabela 5). Ainda na polpa de alta relação fibra/vaso, após a aplicação da tinta de tack alto (Figura 34i), nota-se que, mesmo com uma alta porosidade, ainda houve uma cobertura uniforme da tinta na superfície da polpa. Nota-se, ainda, que elementos de vasos presentes na superfície desta polpa aceitaram de maneira uniforme a camada de tinta offset de tack alto.

Observa-se ainda que, para todas as amostras de polpa (baixa, média e alta relação fibra/vaso), quando utilizada a tinta de tack alto, verificou-se uma cobertura e consolidação mais homogêneas. Esta adesão pode ser explicada, em razão dos maiores valores de entalpia, encontrados na liberação de energia, na adesão da tinta de tack alto às amostras de polpa (Tabela 11).

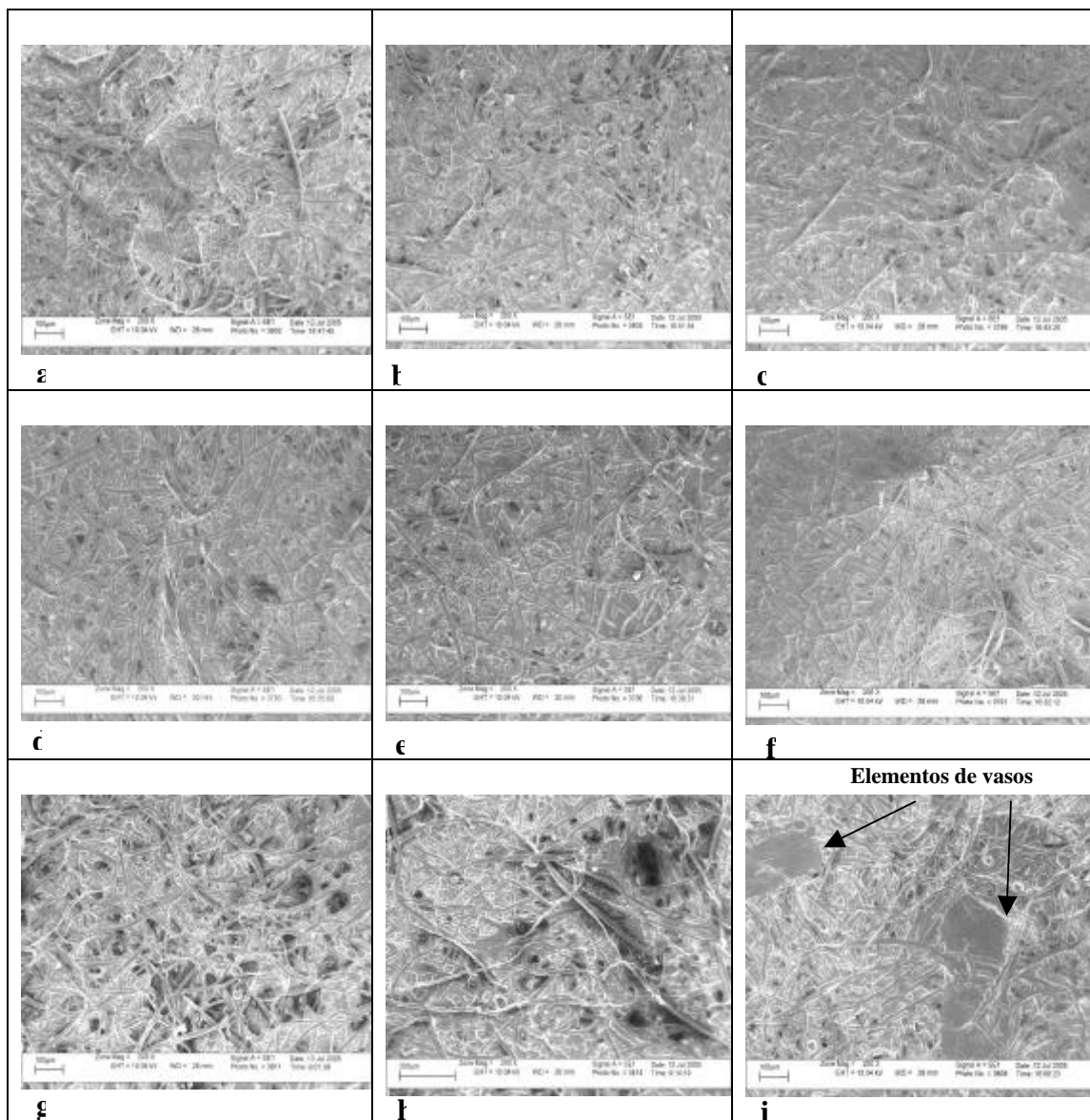


Figura 34 - Imagens da superfície da polpa coberta por tinta, em aumento de 200X em microscopia eletrônica de varredura. (a) Interação entre a polpa de baixa relação fibra/vaso e a tinta de tack baixo; b) interação entre a polpa de baixa relação fibra/vaso e a tinta de tack médio; c) interação entre a polpa de baixa relação fibra/vaso e a tinta de tack alto; d) interação entre a polpa de média relação fibra/vaso e a tinta de tack baixo; e) interação entre a polpa de média relação fibra/vaso e a tinta de tack médio; f) interação entre a polpa de média relação fibra/vaso e a tinta de tack alto; g) interação entre a polpa de alta relação fibra/vaso e a tinta de tack baixo; h) interação entre a polpa de alta relação fibra/vaso e a tinta de tack médio; i) interação entre a polpa de alta relação fibra/vaso e a tinta de tack alto.

5. CONCLUSÕES

A classificação da polpa branqueada Kraft de eucalipto em Bauer-McNett não permite total separação dos componentes da polpa. No entanto, o fracionamento em peneira de 100mesh permite uma alta concentração de elementos de vasos na polpa.

A técnica de espectroscopia de infravermelho, associada à análise de DSC, é uma excelente ferramenta para determinar alterações químicas, ocorridas nas tintas offset, durante o aquecimento térmico.

As análises térmicas de DSC e TGA, além de sua fácil execução, são ótimas alternativas para determinação das interações entre polpa e tintas offset.

A fração de polpa, mais enriquecida com elementos de vasos, apresentou um maior teor de carboidratos do tipo hemiceluloses.

A evaporação do solvente da tinta offset, nos termogramas obtidos de DSC, ocorre na faixa de temperatura ambiente a 200 °C e é um fenômeno endotérmico. Desta forma, o assentamento da tinta offset no processo de impressão será facilitado com o aumento da temperatura do sistema.

A tinta offset de tack alto consome maior energia na forma de calor para evaporar o solvente, indicando, assim, a presença de um componente que interage mais fortemente com a polpa ou com as moléculas presentes na formulação do pigmento.

A degradação de parte dos outros componentes da tinta, como os óleos, resinas e parte de pigmentos, corresponde a um fenômeno exotérmico e ocorre na faixa de 300 a 500 °C.

O início da degradação térmica das tintas offset ocorre a partir de 400 °C, o que pode causar danos no impresso, justificando, assim, a não utilização de altas temperaturas durante o processo de impressão.

A evaporação de água nas amostras de polpa, nos termogramas obtidos de DSC, ocorre na faixa de temperatura ambiente a 200 °C, sendo representada por um fenômeno endotérmico.

A temperatura usada para que o assentamento da tinta offset ocorra, durante a impressão, não afetará a qualidade do papel impresso, desde que não ultrapasse 200 °C. No entanto, a energia consumida no processo de evaporação de água, nas amostras de polpa, será afetada pela porosidade do papel formado, sendo que os papéis mais porosos consumirão menos energia térmica do que os papéis menos porosos.

Em temperaturas elevadas, entre 200 e 400 °C, ocorre um fenômeno exotérmico nas amostras de polpa, causando danos irreparáveis à estrutura do papel devido, possivelmente, à despolimerização da celulose com formação de levoglucosanas.

Na interação entre a tinta e a polpa, o assentamento do pigmento no substrato ocorre por um processo espontâneo de liberação de energia (processo exotérmico), não havendo necessidade de fornecer energia, na forma de calor, ao papel impresso. Além disso, os baixos valores de entalpia mostraram que este assentamento ocorre por meio de adsorção física (ligações de hidrogênio, forças de van der Waals, atração eletrostática) e penetração das moléculas do pigmento nos capilares das fibras, mas, não por ligações covalentes.

A fração de polpa enriquecida com elementos de vasos acarreta uma maior liberação de energia, durante o assentamento do pigmento na polpa, devido uma maior adesão entre as tintas offset e estes elementos anatômicos.

Para todas as polpas estudadas, a tinta de tack alto interage mais intensamente durante o assentamento do pigmento na polpa, causando, assim, maior adesão entre este tipo de tinta offset e as polpas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALTALS, F. La imprimilidade de los papeles estucados en relacion con su estructura. In: SEMANA DE CELULOSE E PAPEL, 4, 1997, Curitiba. **Anais...** Curitiba SENAI-CETCEP, 1997. p. 214-234.
- ASPLER, J. S. Interactions of ink and water with the paper surface in printing. A Review. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, n. 1, p.68-74. 1993.
- BARCELAR, C.S. **Efeito da variação do pH e da temperatura de síntese no desempenho de adesivo à base de creosoto vegetal desmetilado-formaldeído.** 2001. 43p. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.
- BERNAL, C.; COUTO, A. B.; BREVIGLIERI, S. T.; CAVALHEIRO, G. E. T. Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais – DSC. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 5, p. 849-855. 2002.
- BIERMANN, C. J. **Handbook of Pulping and Papermaking.** 2. ed. San Diego: Academic Press, 1996. 754p.
- BLAYO, A.; GANDINI, A.; LE NEST, J.F. Chemical and rheological characterization of some vegetable oils derivatives commonly used in printing inks. **Industrial Crops and Products**, v. 14, p.155-167. 2001.
- BORGES, L. C.; VIEIRA, C. Interface papel e gráfica. **O Papel**, São Paulo, p. 18-21, fev. 1995.
- BURGER, L.M.; RICHTER, H.G. **Anatomia da madeira.** São Paulo. Editora Nobel, 1991. 154p.
- CAMPOS, E.S. Propriedades dos papéis usados para a impressão gráfica-Parte II. **ANAVE**, São Paulo, n. 78, p. 50-53, mar. 1997.
- CAMPOS, E. da SILVA; MARTINS, M. A. L.; FOELKEL, C. E. B.; FRIZZO, S. M. B. Seleção de critérios para a especificação de pastas celulósicas branqueadas de eucaliptos na fabricação de papéis para impressão “offset”. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 10, n. 1, p. 57-75. 2000.
- COLLEY, J. Factors affecting the vessel picking tendency of hardwood pulps. **Appita**, Carlton, v. 28, n. 6, p. 392-398, May. 1975.
- COLLEY, J.; CROSSI, P.; TABART J. Overcoming the vessel picking tendency of coated papers. **Appita**, Carlton, v. 39, n. 1, p. 26-30, Jan. 1986.
- CONNELL, H. J.; REYNOLDS, A. P. Printing of paper. In: _____. **Pulp and Paper Science and Technology.** McGraw-hill Book Company, 1962. Vol. 2, cap. 13, p. 320-352.

- CORSON, S. R.; FLOWERS, A. G.; MORGAN, D. G.; RICHARDSON, J. D. Paper structure and printability as controlled by the fibrous elements. **Tappi Journal**, Atlanta, v. 3, n. 6, p. 14-18, June. 2004.
- CUNHA, W. R. da. **Discussão sobre parâmetros de processos de revestimento de papel e suas influências na qualidade superficial do papel couché para impressão offset em “coater off machine” e papel base de fibra curta de eucalipto**. 2004.162p. Dissertação (Especialização em Celulose e Papel) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.
- DEVALLENCOURT, C.; SAITER, J. M.; CAPITAINÉ, D. Characterization of recycled celluloses: thermogravimetry/Fourier transform infra-red coupling and thermogravimetry investigations. **Polymer Degradation and Stability**, v. 52, p.327-334. 1996.
- FARDIM, P. Papel e química de superfície parte I- A superfície da fibra e a química da parte úmida. **O Papel**, São Paulo, n. 4, p. 97-107, abr. 2002a.
- FARDIM, P. Papel e química de superfície parte II- Revestimento e Printabilidade. **O Papel**, São Paulo, n. 5, p. 75-83, mai. 2002b.
- FERGUS, B.J.; GORING D.A.I. The distribution of lignin in birch wood as determined by ultraviolet microscopy. **Holzforschung**, Austria, v. 24, p. 118-124. 1970.
- FORSSTRÖM, J. **Fundamental aspects on the re-use of wood based fibres-porous structure of fibres and ink detachment**. 2004. Thesis. Royal Institute of Technology-, Stockolm, Swedem,
- FRINHANI, E. de M. D. **Estudos de aplicação de corantes naturais (norbixina, curcumina e clorofilina cúprica) para produções de papéis**. 2003. 166p. Dissertação (Doutorado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.
- FRINHANI, E. de M. D.; OLIVEIRA, R. C. Estudo da aplicabilidade de corantes naturais na produção de papéis. **O Papel**, São Paulo, p. 62-67, jun. 2005.
- GARRO-GALVEZ, J.M.; RIEDL, B. Pyrogallol-formaldehyde thermosetting adhesives. **Journal of Applied Polymer Science**, v.65: p. 399-408. 1997.
- GOMEZ, A. **Comunicaciones y tratamiento de la información**. Disponível em: <<http://www.xtec.es/~storres1/autoaval/comunica/recursos/offset.jpg>> . Acesso em: 20 abr. 2005.
- HAHNE, P.; HIRTH, E.; REIS, I. E.; SCHWICHTENBERG, K.; RICHTERING, W.; HORN, F. M.; EGGENWEILER, U. Progress in thick-film pad printing technique for solar cells. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 65, p.399-407. 2001.
- HARTUS, T. Thermal analysis of ink-substrate interactions and drying in ink jet printing. **Graphic Arts in Finland**, Finland, v. 28, n. 1, p.3 -10. 1999.

- HARTUS, T.; OITTINEN, P. Characterization of the drying properties of heatset inks by thermal methods. **Graphic Arts in Finland**, Finland, v. 25, n. 1, p.9-15. 1996.
- HAVLÍNOVÁ, B.; HORNÁKOVÁ, L.; BREZOVÁ, V.; LIPTÁKOVÁ, Z.; KINDERNAY, J.; JANCOVICOVÁ, V. Ink receptivity on paper-characterization of paper materials. **Colloids and Surfaces-A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 168, p.251-259. 2000.
- HAVLÍNOVÁ, B.; BABIAKOVÁ, D.; BREZOVÁ, V.; DUROVIC, M.; NOVOTNÁ, M.; BELÁNYI, F. The stability of offset inks on paper upon ageing. **Dyes and Pigments**, v.54, p.173-188. 2002.
- HEINTZE, H.U.; SHALLHORN, P.M. Hardwood vessel picking and the manufacturing process. **Pulp and Paper Canada**, Ontario, v. 96, n. 11, p. T365-T367. 1995.
- JANDURA, P.; RIEDL, B.; KOKTA, B.V. Thermal degradation behavior of cellulose fibers partially esterified with some long chains organic acids. **Polymer Degradation and Stability**, v. 70, p.387-394. 2000.
- JOHANSSON, K.; STRÖM, G.; STENIUS, P. Sorption of alkyd resins on cellulose. In: CELLULOSE AND WOOD-CHEMISTRY AND TECHNOLOGY, 10, 1989, Wiley, New York. **Proceedings...** Wiley, 1989. p. 1473-1496.
- KLUNGNESS, J. H.; SANYER, N. Hardwood pulp utilization. Separation of nonfibrous oak components. **Tappi Journal**, Atlanta, v. 64, n. 2, p. 109-113, Feb. 1981.
- LERDKANCHANAPORN, S.; DOLLIMORE, D.; ALEXANDER, K. S. A simultaneous TG-DTA study of the degradation in nitrogen of cellulose to carbon, alone and in the presence of other pharmaceutical excipients. **Thermochimica Acta**, v. 324, p.25-32. 1998.
- LYNE, M. B. On the interaction of liquids with paper under dynamic conditions. In: TRANSACTIONS OF THE TENTH FUNDAMENTAL RESEARCH SYMPOSIUM HELD AT OXFORD. Sep. 1993. p.885-910.
- MARTON, R.; AGARWAL, A.K. Papermaking properties of hardwood vessel elements. **Tappi Journal**, Atlanta, v. 48, n. 5, p. 264-269, May. 1965.
- MAUSETH, J. D. **Plant anatomy**. California, 1988. 560 p.
- MUKOYOSHI, S.; OHTAKE, T.; OHSAWA, J. Mechanism of vessel separation with hydrocyclone I. Vessel separation with Centri-Cleaner. **Japan Tappi Journal**, Tokyo, v.61, n. 11 p.55-63. 1986.
- NETO, M.C. **Produção Gráfica II: Papel, Tinta, Impressão e Acabamento**. São Paulo: Global, 1997. 243 p (Coleção contato imediato)
- NETO, M.C. Luz e cor- Parte II. **ANAVE**, São Paulo, n. 82, p. 21-24, ago 1998a.

- NETO, M.C. Luz e cor- Parte III. **ANAVE**, São Paulo, n. 84, p. 14-16, dez 1998b.
- NEWMAN, R. Some applications of infrared spectroscopy in the examination of painting materials. **Journal of the American Institute for Conservation**, v. 19, n. 1, p.42-62. 1979.
- OHSAWA, J. Vessel picking in printing papers. In: TROPICAL WOOD PULP SYMPOSIUM, 1988, Singapore. **Proceedings...** Singapore, 1988. p. 220-239.
- OHSAWA, J.; WAKAI, M.; KOMATSU, Y.; YONEDA, Y.; NAGASAWA, T. Prevention of vessel picking trouble in tropical hardwood pulps II. Vessel separation and high consistency beating. **Japan Tappi Journal**., Tokyo, v.30, n. 9, p.742-749. 1984.
- OITTINEN, P.; SAARELMA, H. **Printing**. Helsinki, 1999. 287 p. vol. 13. (Papermaking Science and Technology).
- PELTON, R. A model of external surface of wood pulp fibers. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, v. 8, n. 1, p.53-58-. 1993.
- PIZZI, A.; MITTAL, K.L. Handbook of adhesive technology. New York: Marcell Dekker, 1994. 680p.
- PRESTON, J. S.; ELTON, N. J.; HUSBAND, J. C.; DALTON, J.; HEARD, P. J.; ALLEN, G. C. Investigation into the distribution of ink components on printed coated paper Part 1: optical and roughness considerations. **Colloids and Surfaces-A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 205, p.183-198. 2002.
- PUDAS, M.; HAGBERG, J.; LEPPÄVUORI, S. Gravure offset printing of polymer inks for conductors. **Progress in Organic Coatings**, v. 49, p.324-335. 2004.
- RAO, R. N.; STENIUS, P. Mechanisms of ink release from model surfaces and fibre. **Journal of Pulp and Paper Science**, v. 24, n. 6, p.183-187. 1998.
- REDKO, B.V.P. Vasos de folhosas: Eucalytus deglupta, Eucalytus urophylla, Gmelina arborea. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 3, 1983, São Paulo. **Anais...** São Paulo: Associação Brasileira de Celulose e Papel, 1983. p.1169-1194.
- ROSSI FILHO, S. **Impressões offset: soluções práticas**. Porto Alegre: Colégio de Formação Profissional SENAI de Artes Gráficas Henrique d'Ávila Bertaso, 1997. 127p.
- ROSSI FILHO, S. Inter-relacionamento tinta-papel. **Revista Abigraf**, set./ out., p. 116-118. 2002.
- ROSSI FILHO, S. **Tintas ofsete**. São Paulo: Rossi tecnologia gráfica s.c. ltda, 48p. Disponível em: <<http://www.rossi.com.br>> Acesso em: ago. 2004.

- SAKA, S.; GORING, D.A.I. The distribution of lignin in white birch as determined by bromination with TEM-EDXA. **Holzforschung**, Austria, v. 4, p.149-153. 1988.
- SHALLHORN, P.M.; HEINTZE, H.U. Hardwood vessel picking in the offset printing of uncoated fine papers. **Pulp and Paper Canada**, Ontario, v. 98, n. 10, p. T21-T24. 1997.
- SOARES, S., CAMINO, G.; LEVCHIK, S. Comparative study of thermal decomposition of pure cellulose and pulp paper. **Polymer Degradation and Stability**, v. 49, p.275-283. 1995.
- SOUZA, F. C. **Sistema de impressão offset**. Disponível em: <<http://www.fernandocaparroz.hpg.ig.com.br>> Acesso em: 10 mar. 2004.
- STRÖM, G. The importance of surface energetics and dynamic wetting in offset printing. **Journal of Pulp and Paper Science**, v. 19, n. 2, p. J79-J85. 1993.
- TSUJIYAMA, S.I.; MIYAMORI, A. Assignment of DSC thermograms of wood and its components. **Thermochimica Acta**, v. 351, p.177-181. 2000.

APÊNDICES

APÊNDICE 1A

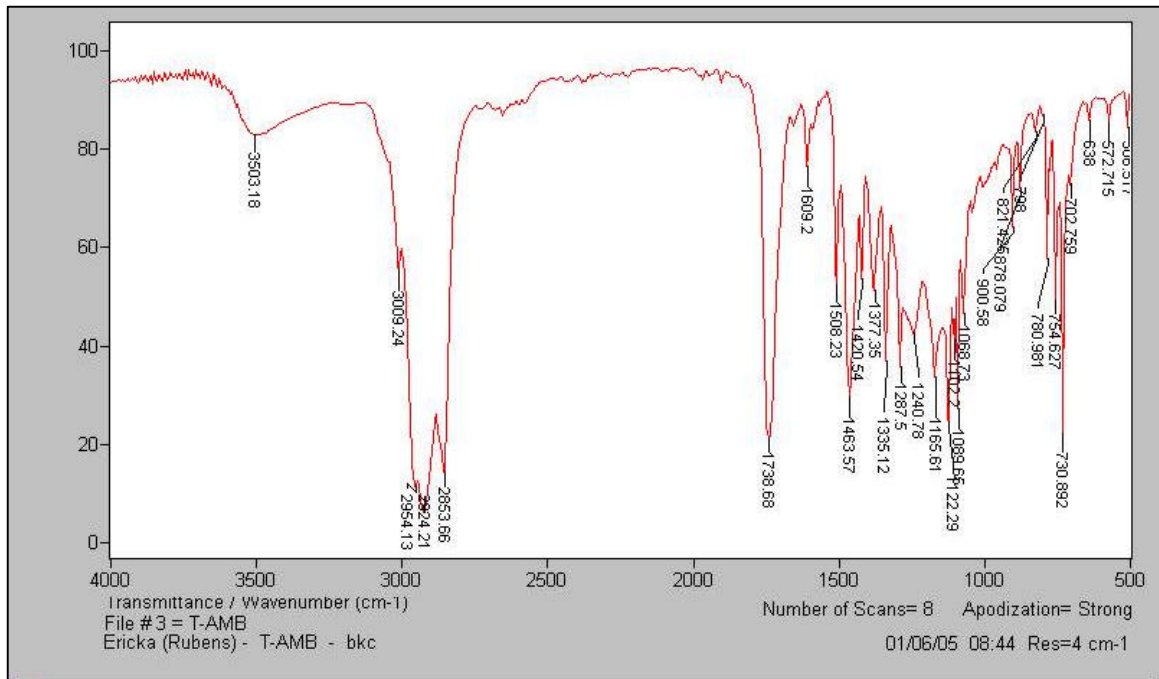


Figura 1 - Espectro obtido por infravermelho da tinta offset à temperatura ambiente.

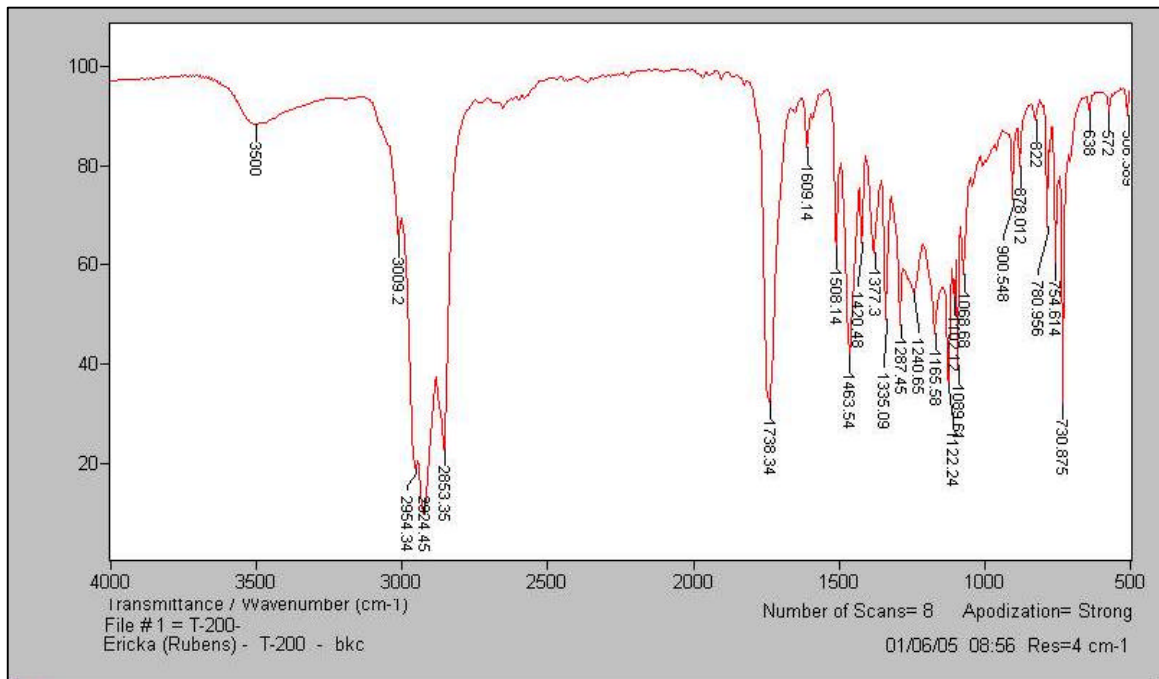


Figura 2 - Espectro obtido por infravermelho da tinta offset a 200 °C.

APÊNDICE 1A

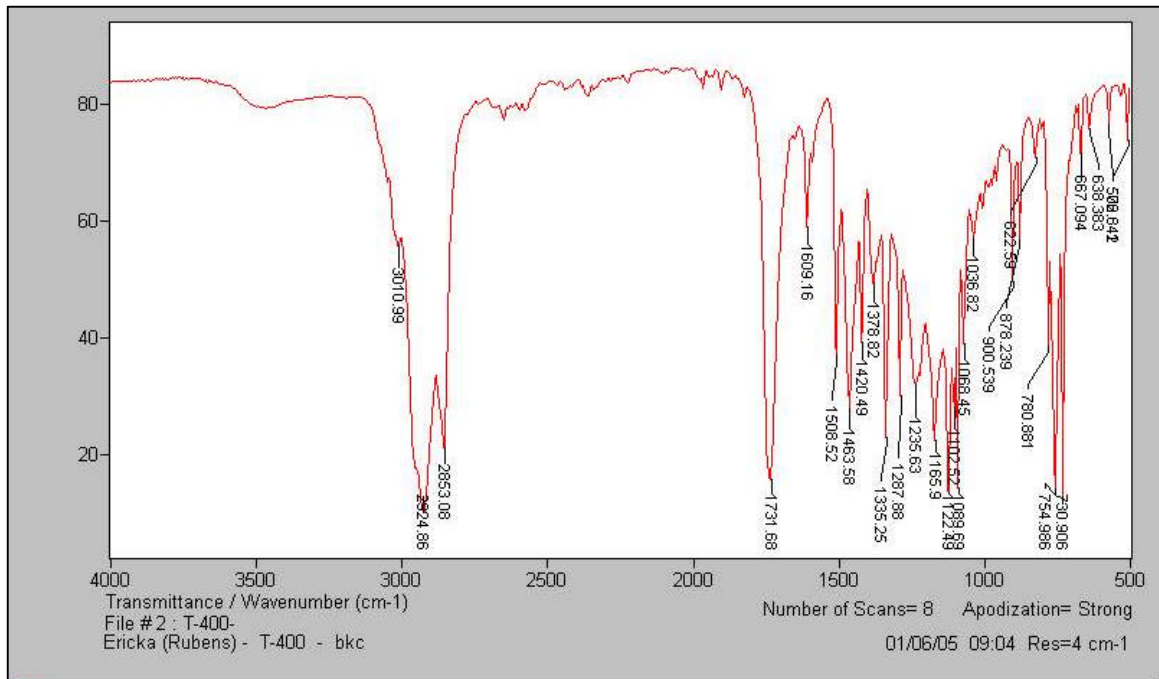


Figura 3 - Espectro obtido por infravermelho da tinta offset a 400 °C.

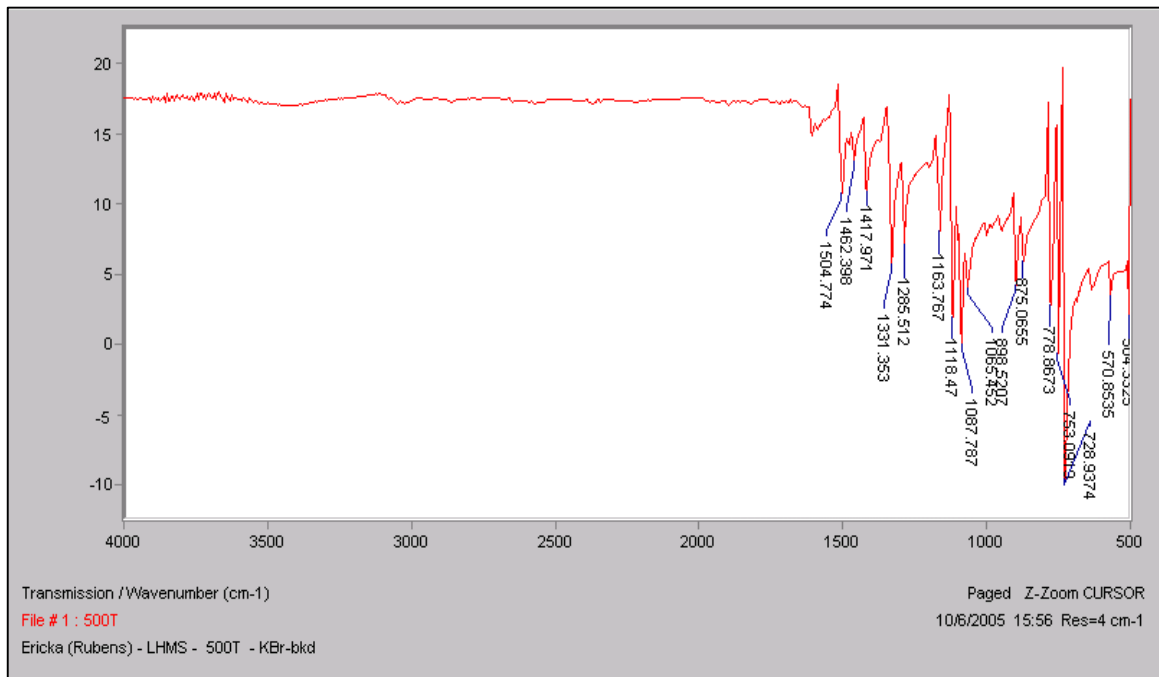


Figura 4- Espectro obtido por infravermelho da tinta offset a 500 °C.

APÊNDICE 1B

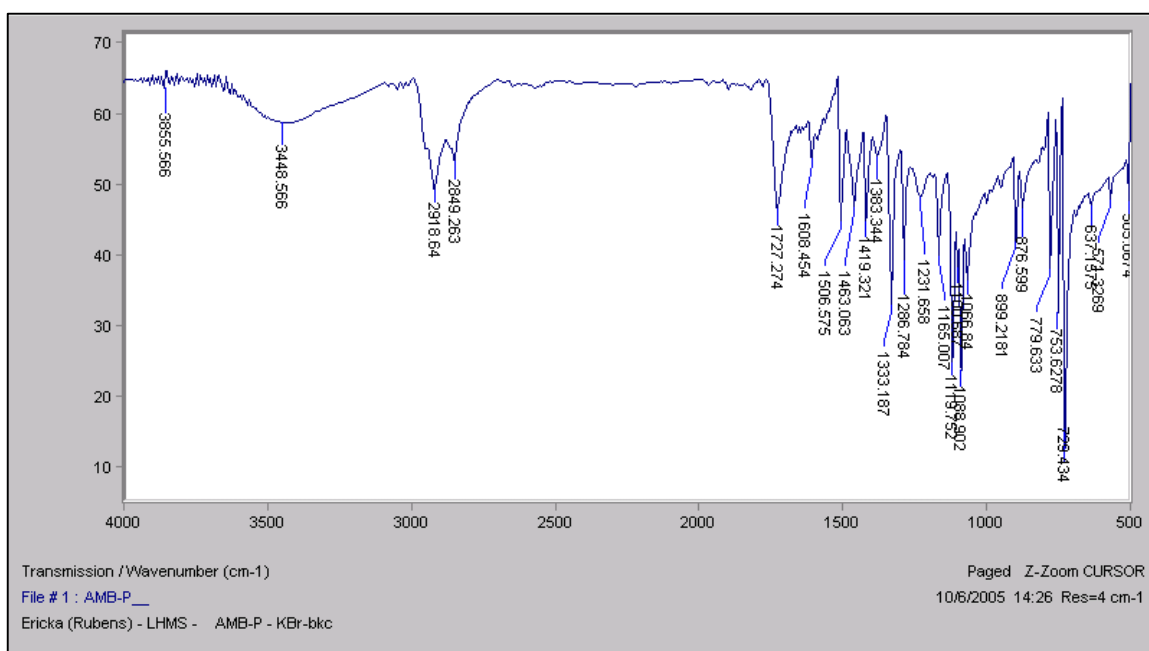


Figura 5 - Espectro obtido por infravermelho do pigmento da tinta offset à temperatura ambiente.

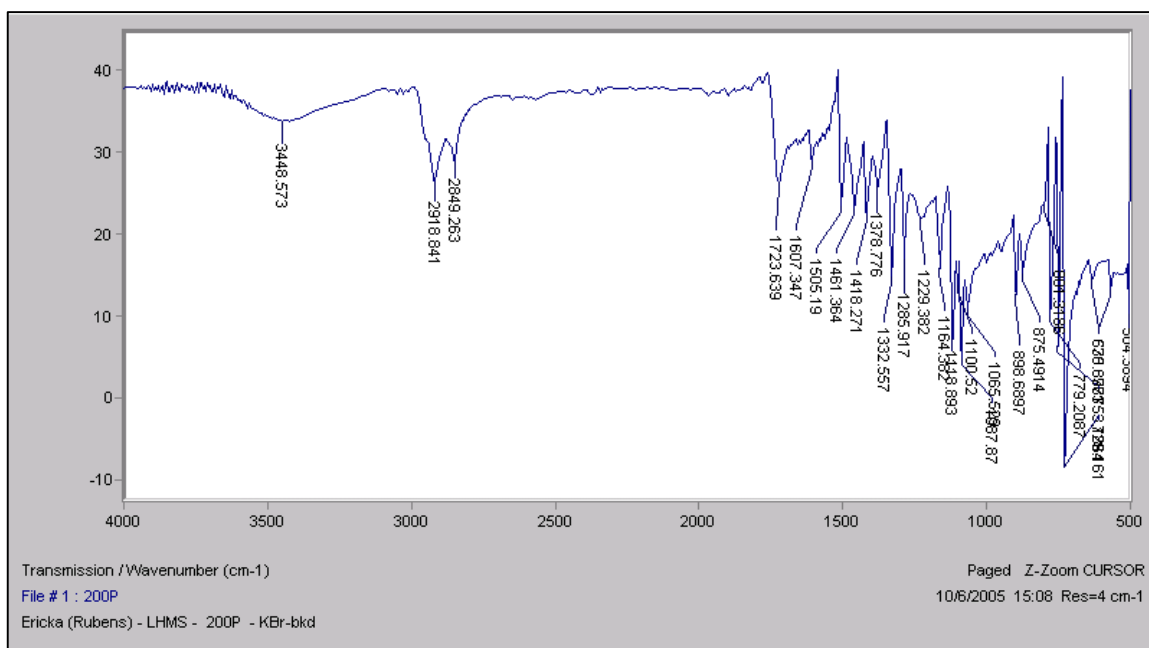


Figura 6 - Espectro obtido por infravermelho do pigmento da tinta offset a 200 °C.

APÊNDICE 1B

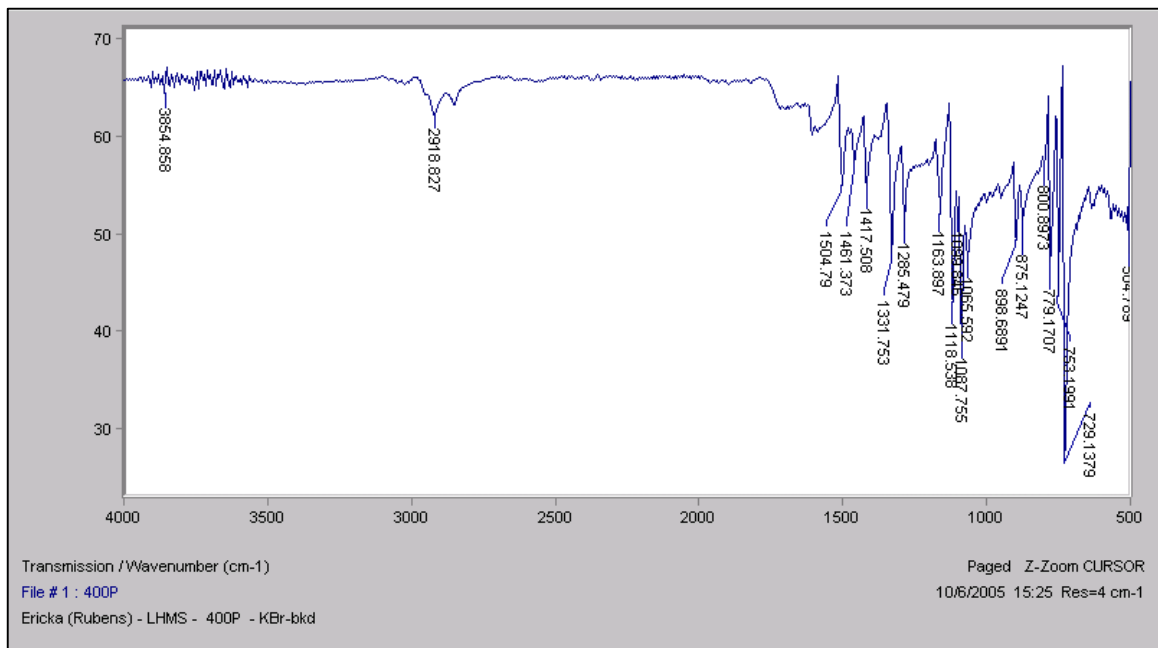


Figura 7 - Espectro obtido por infravermelho do pigmento da tinta offset a 400 °C.

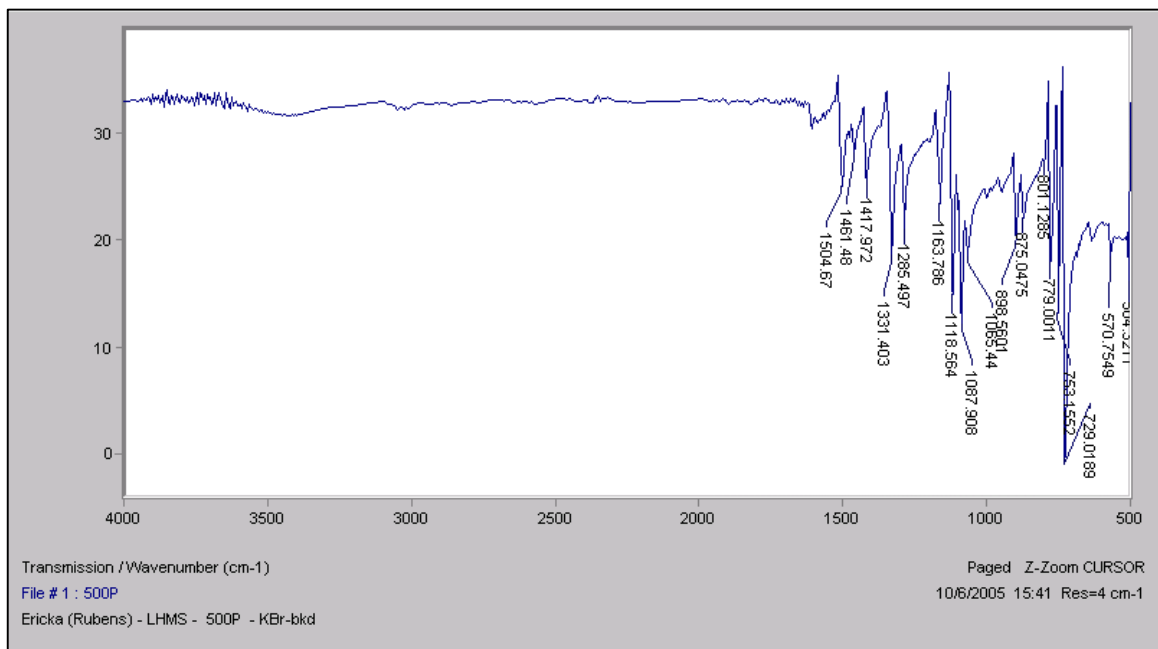


Figura 8 - Espectro obtido por infravermelho do pigmento da tinta offset a 500 °C.

APÊNDICE 2A

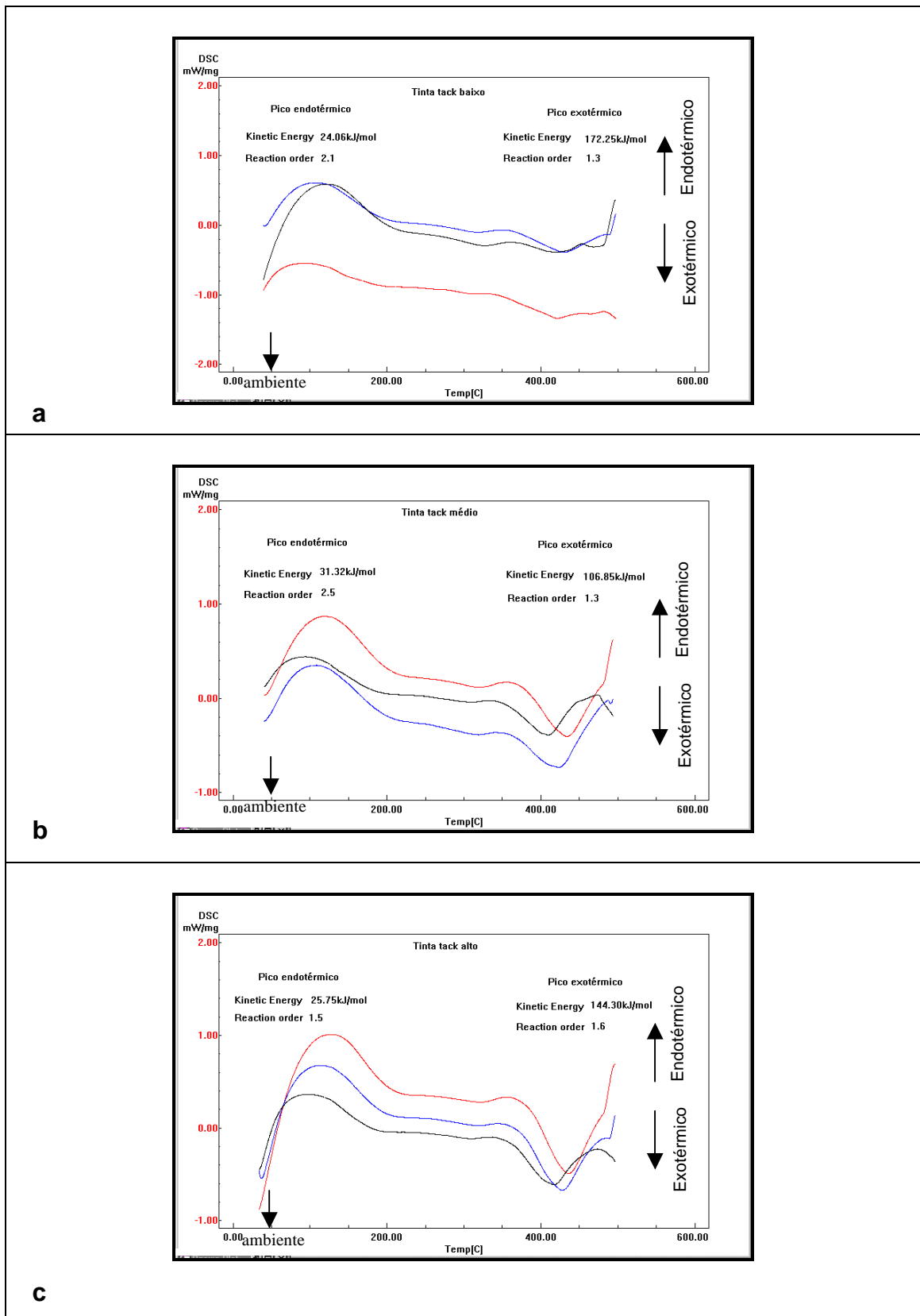


Figura 9 - Termogramas obtidos por DSC de amostras de tintas. (a) Tack baixo; b) tack médio; c) tack alto. A energia de ativação é dada em kJ/mol.

APÊNDICE 2B

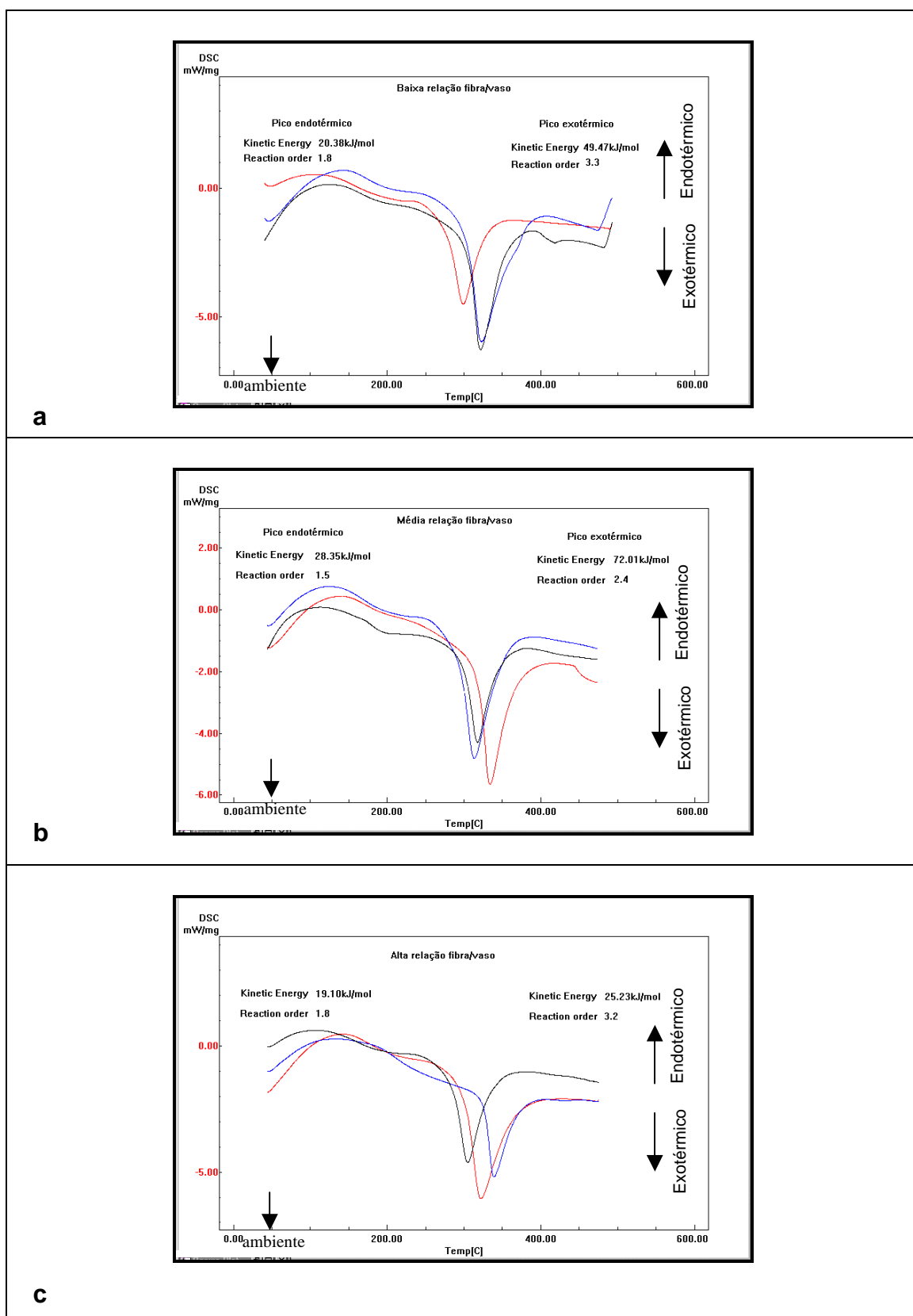


Figura 10 - Termogramas obtidos de DSC das amostras de polpa. (a) Polpa de baixa relação fibra/vaso; b) polpa de média relação fibra/vaso; c) polpa de alta relação fibra/vaso. A energia de ativação é dada em kJ/mol.

APÊNDICE 2C

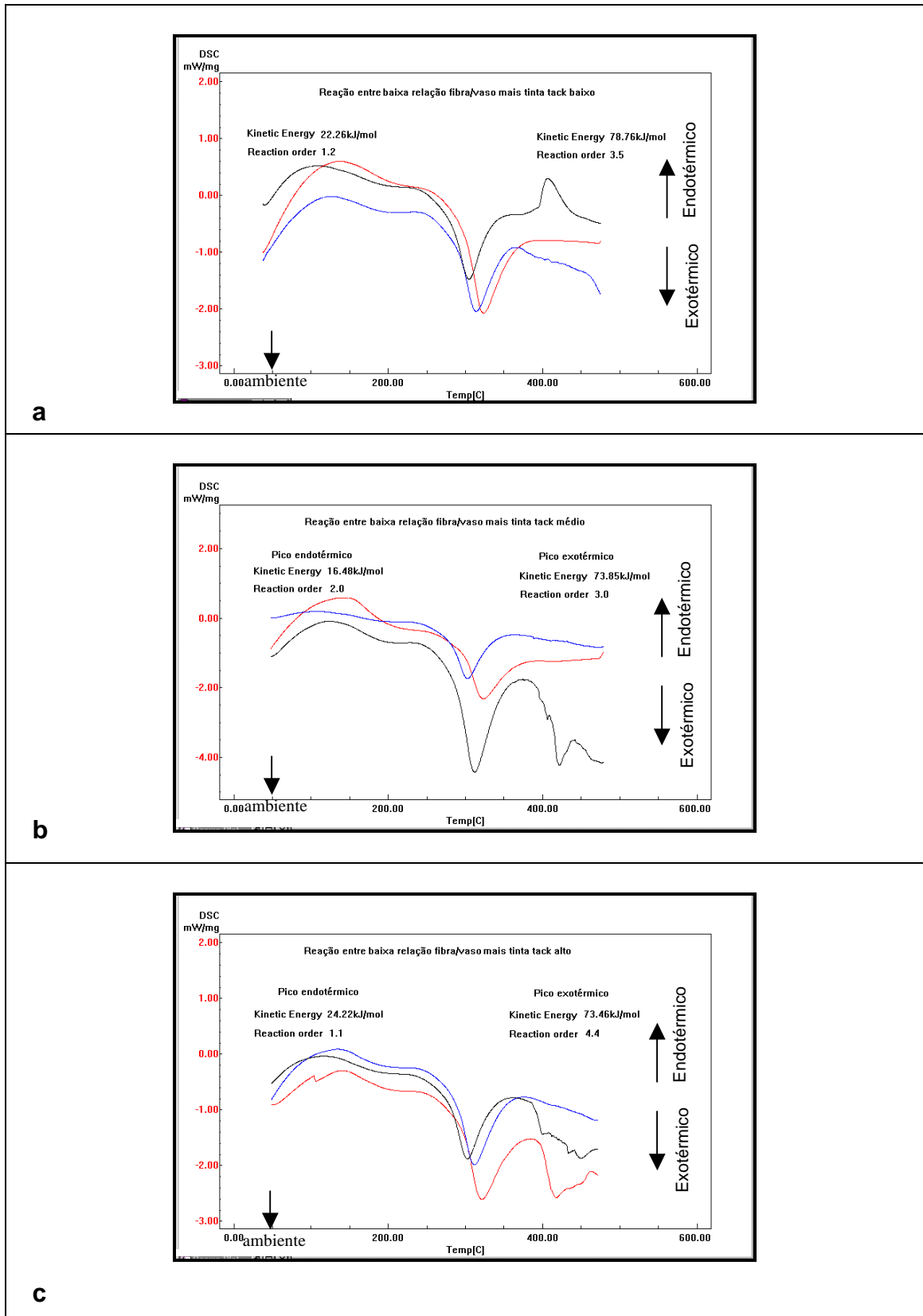


Figura 11 - Termogramas obtidos de DSC da interação de polpa de baixa relação fibra/vaso com tinta. (a) Polpa e tinta de tack baixo; b) polpa e tinta de tack médio; c) polpa e tinta de tack alto. A energia de ativação é dada em kJ/mol.

APÊNDICE 2D

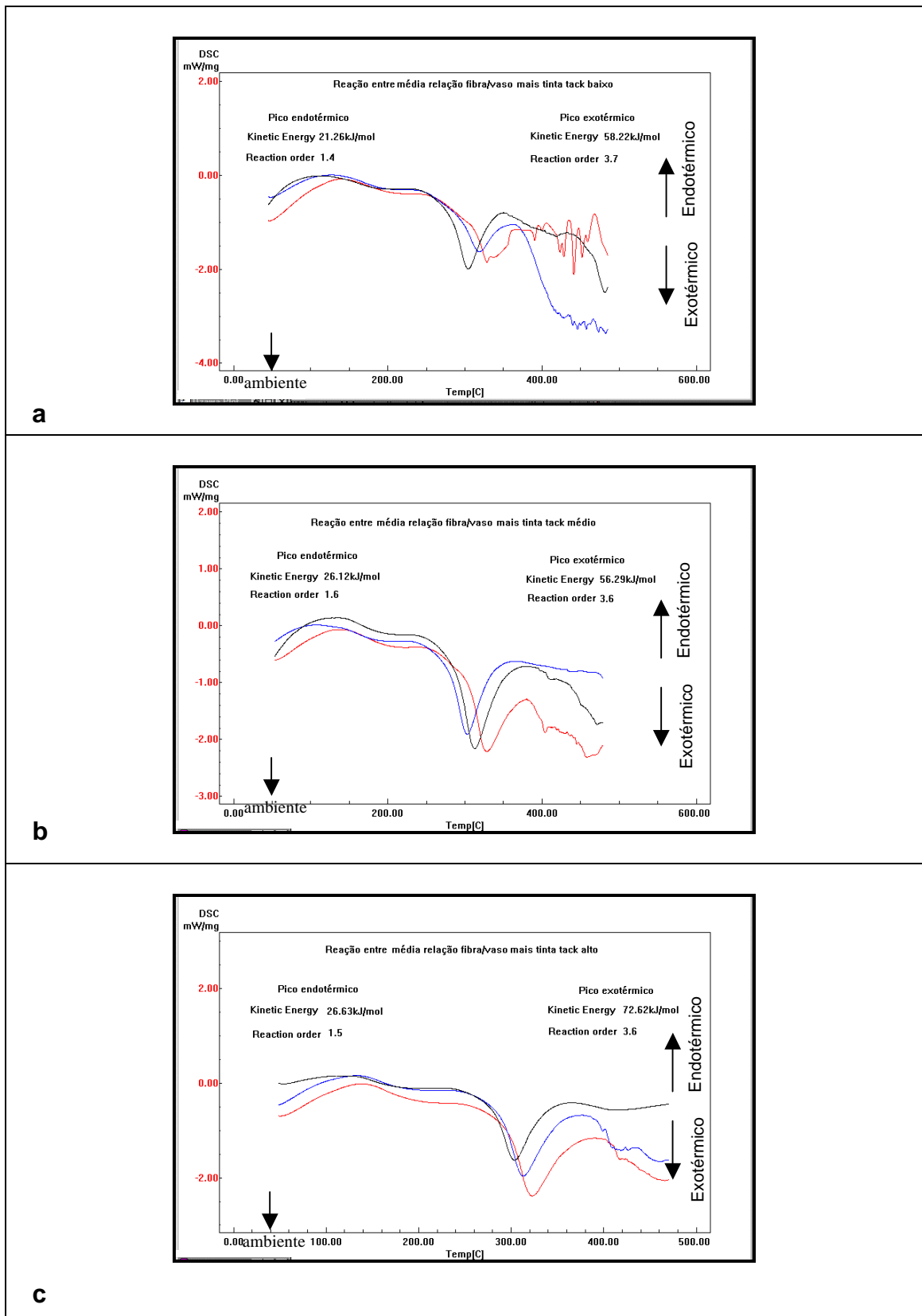


Figura 12 - Termogramas obtidos de DSC da interação de polpa de média relação fibra/vaso com tinta. (a) Polpa e tinta de tack baixo; b) polpa e tinta de tack médio; c) polpa e tinta de tack alto.

APÊNDICE 2E

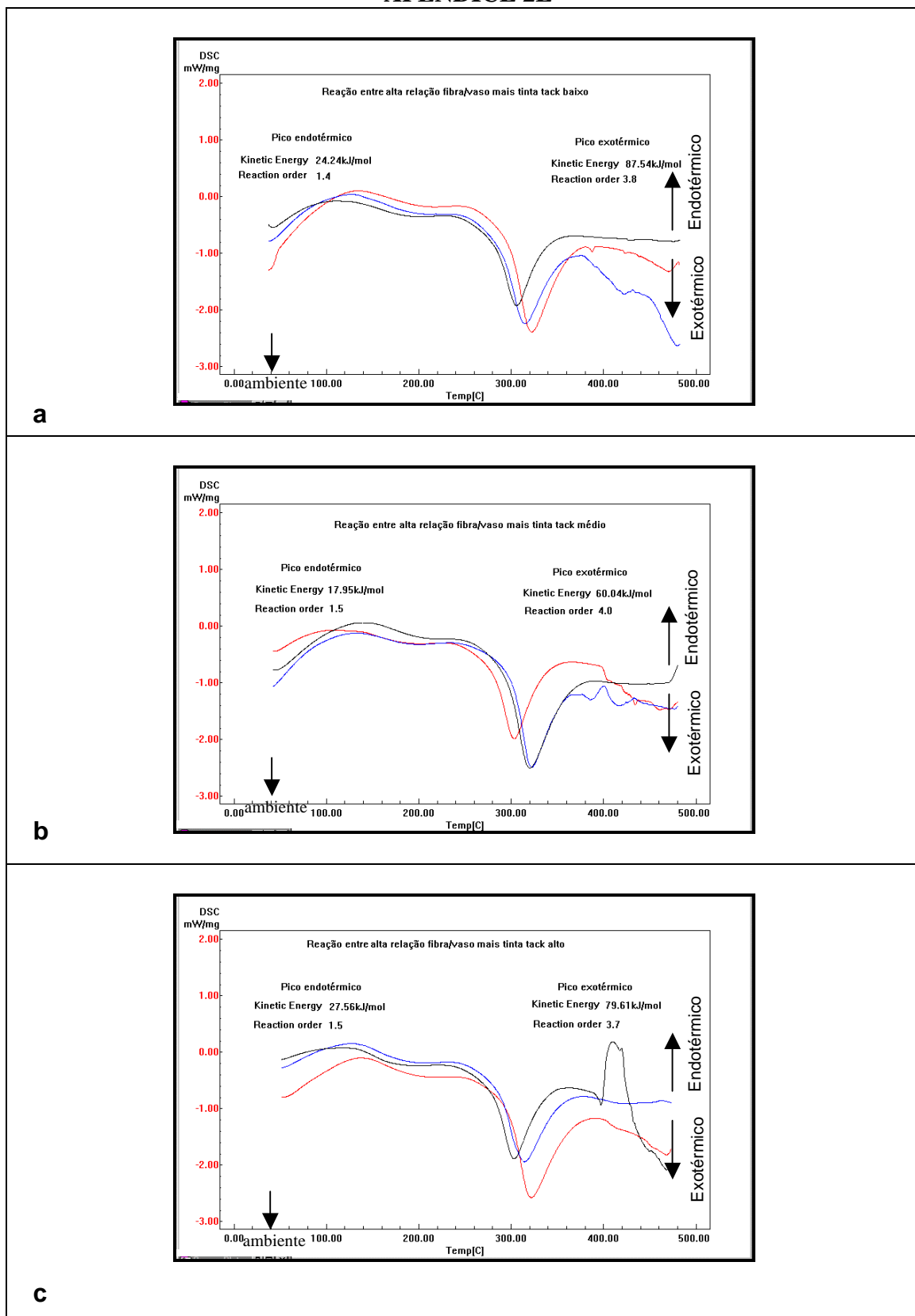


Figura 13 - Termogramas obtidos de DSC da interação de polpa de alta relação fibra/vaso com tinta. (a) Polpa e tinta de tack baixo; b) polpa e tinta de tack médio; c) polpa e tinta de tack alto. A energia de ativação é dada em kJ/mol.

APÊNDICE 3A

Tabela 1 - Perda de massa obtida de TGA da interação das tintas de impressão offset

Amostra	Faixa de temperatura	Perda de massa (mg)
Tinta tack baixo	0-200 °C	1,547
	200-300 °C	1,123
	300-500 °C	4,645
Tinta tack médio	0-200 °C	0,931
	200-300 °C	0,628
	300-500 °C	3,527
Tinta tack alto	0-200 °C	0,648
	200-300 °C	0,628
	300-500 °C	4,072

Tabela 2 - Perda de massa obtida de TGA da interação das amostras de polpa

Amostra	Faixa de temperatura	Perda de massa (mg)
Baixa relação fibra/vaso	0-200 °C	0,303
	200-300 °C	0,197
	300-500 °C	3,633
Média relação fibra/vaso	0-200 °C	0,269
	200-300 °C	0,165
	300-500 °C	3,502
Alta relação fibra/vaso	0-200 °C	0,371
	200-300 °C	0,270
	300-500 °C	4,310

APÊNDICE 3B

Tabela 3 - Perda de massa obtida de TGA da interação entre polpa de baixa relação fibra/vaso e tintas de impressão offset

Baixa relação fibra/vaso	Faixa de temperatura	Perda de massa (mg)
Tinta tack baixo	0-200 °C	1,491
	200-300 °C	0,764
	300-500 °C	6,066
Tinta tack médio	0-200 °C	1,284
	200-300 °C	0,758
	300-500 °C	6,480
Tinta tack alto	0-200 °C	0,855
	200-300 °C	0,726
	300-500 °C	5,870

Tabela 4 - Perda de massa obtida de TGA da interação entre polpa de média relação fibra/vaso e tintas de impressão offset

Média relação fibra/vaso	Faixa de temperatura	Perda de massa (mg)
Tinta tack baixo	0-200 °C	1,238
	200-300 °C	0,423
	300-500 °C	5,103
Tinta tack médio	0-200 °C	1,109
	200-300 °C	0,604
	300-500 °C	5,854
Tinta tack alto	0-200 °C	1,006
	200-300 °C	0,595
	300-500 °C	7,072

Tabela 5 - Perda de massa obtida de TGA da interação entre polpa de alta relação fibra/vaso e tintas de impressão offset

Alta relação fibra/vaso	Faixa de temperatura	Perda de massa (mg)
Tinta tack baixo	0-200 °C	1,808
	200-300 °C	0,645
	300-500 °C	7,053
Tinta tack médio	0-200 °C	1,485
	200-300 °C	1,048
	300-500 °C	8,485
Tinta tack alto	0-200 °C	1,012
	200-300 °C	0,664
	300-500 °C	7,580

APÊNDICE 4A

Cálculos para determinação da perda de massa prevista, obtidos de TGA, para a interação de polpa de baixa relação fibra/vaso (CB) e tinta de tack baixo (TB).

- Para a polpa de baixa relação fibra/vaso, foram utilizados 3,474 mg de amostra. Houve uma perda de massa de 0,303 mg, na faixa de temperatura entre 30 e 200 °C.
- Para a tinta de tack baixo, foram utilizados 9,421 mg de amostra. Houve uma perda de massa de 1,547 mg, na faixa de temperatura entre 30 e 200 °C.
- Na interação, foram utilizados 4,4 mg de polpa de baixa relação fibra/vaso mais 7,626 mg tinta de tack baixo. Houve uma perda de massa de 1,491 mg, na faixa de temperatura entre 30 e 200 °C.
- A correção é feita com uma regra de três simples:

$$3,474 \text{ mg} \quad \text{_____} \quad 0,303 \text{ mg}$$

$$4,4 \text{ mg} \quad \text{_____} \quad X$$

$$X = 0,384 \text{ mg de CB}$$

$$9,421 \text{ mg} \quad \text{_____} \quad 1,547 \text{ mg}$$

$$3,526 \text{ mg} \quad \text{_____} \quad X$$

$$X = 0,579 \text{ mg de TB}$$

Somando CB+TB, tem-se 0,963 mg, sendo esta denominada de “perda de massa prevista”.

APÊNDICE 4B

Cálculos para determinação de entalpia prevista, obtidos de DSC, para a interação entre polpa de baixa relação fibra/vaso (CB) e tinta de tack baixo (TB).

- Para a polpa de baixa relação fibra/vaso, foram utilizados 4,6 mg de amostra. O valor de entalpia foi de 122,3 cal/g, na faixa de temperatura entre 30 e 200 °C.
- Para a tinta de tack baixo, foram utilizados 9,0 mg de amostra. O valor de entalpia foi de 53,1 cal/g, na faixa de temperatura entre 30 e 200°C.
- Na interação, foram utilizados 4,6 mg de polpa de baixa relação fibra/vaso e 5,2 mg de tinta de tack baixo.
- A correção é feita com uma regra de três simples:

$$4,6 \text{ mg} \quad \text{_____} \quad 122,3 \text{ cal/g}$$

$$4,6 \text{ mg} \quad \text{_____} \quad X$$

$$X = 122,3 \text{ cal/g de CB}$$

$$9 \text{ mg} \quad \text{_____} \quad 53,1 \text{ cal/g}$$

$$5,2 \text{ mg} \quad \text{_____} \quad X$$

$$X = 30,68 \text{ cal/g de TB}$$

Somando CB+TB, tem-se 153 cal/g, sendo esta denominada de entalpia prevista.

No entanto, o valor de entalpia, na faixa de temperatura entre 30 e 200 °C, na mistura de polpa de baixa relação fibra/vaso e tinta de tack baixo foi de 53,1 cal/g, sendo denominada “entalpia real”.

Sendo assim, a entalpia calculada é dada pela diferença entre a entalpia prevista e entalpia real obtida.