

Interação de fibras e elementos de vasos de polpa kraft de eucalipto com tintas de impressão offset

Eucalyptus kraft pulp fibers and vessel elements interaction with offset printing inks

Autores/Authors*: Ericka Figueiredo Alves¹
Rubens Chaves de Oliveira²
Luiz Henrique Mendes da Silva³
Jorge Luiz Colodette⁴

Palavras-chave: Calorimetria diferencial de varredura, celulose, componentes da polpa, eucalyptus sp., interação, polpação kraft, termogravimetria, tintas offset.

RESUMO

As técnicas de impressão requerem controle cuidadoso da interação das tintas com o sistema de impressão e o papel. O conhecimento técnico-científico dessas interações é escasso, embora várias observações tenham mostrado sua importância. O objetivo deste trabalho foi estudar, por análises térmicas e espectroscópicas na região do infravermelho, o tipo de interação dos componentes anatômicos da polpa kraft branqueada de eucalipto com tintas de impressão offset. Foi utilizado um classificador de fibras Bauer-McNett dotado de um sistema de peneiras de 20, 48, 100 e 200 mesh com o intuito de se obter os componentes anatômicos da polpa separadamente. As determinações da entalpia dos processos que ocorrem com as amostras de tintas e polpa - e também a entalpia da interação destes

Keywords: Cellulose, differential scanning calorimetry, eucalyptus sp., interaction, kraft pulping, offset inks, pulp components, thermogravimetry.

ABSTRACT

Printing techniques require a careful control of ink interaction with the printing system and the paper. Although several observations show their importance, the technical-scientific knowledge of these interactions is scarce. The purpose of this work was to study the type of interaction of the anatomical components of bleached eucalyptus kraft pulp with offset printing inks by thermal and spectroscopic analyses in the infrared range. A Bauer-McNett fiber classifier containing a 20, 48, 100 and 200 mesh screening system was used in order to separately obtain the anatomical pulp components. The determinations of the enthalpy of the processes occurring with the ink and pulp samples, as well as the enthalpy of interaction of these components, were ob-

*Referências dos Autores: / Authors' references:

- 1 - Ericka Figueiredo Alves – Universidade Federal de Viçosa. Endereço:/Address: R. José da Cruz Reis 158, ap. 600. Centro – Viçosa – MG - 36570-000 – Brasil/Brazil – E-mail: erickafalves@yahoo.com.br
- 2 - Rubens Chaves de Oliveira – Laboratório de Celulose e Papel - Departamento de Engenharia Florestal - Universidade Federal de Viçosa – Campus Universitário s/n – Viçosa - MG- 36570-000 – Brasil/Brazil – E-mail: rchaves@ufv.br
- 3 - Luiz Henrique Mendes da Silva – Departamento de Química - Universidade Federal de Viçosa – Campus Universitário s/n - Viçosa – MG - 36570-000 – Brasil/Brazil – E-mail: luhen@ufv.br
- 4 - Jorge Luiz Colodette - Laboratório de Celulose e Papel - Departamento de Engenharia Florestal - Universidade Federal de Viçosa – Campus Universitário s/n – Viçosa - MG- 36570-000 – Brasil/Brazil – E-mail: colodett@ufv.br

componentes - foram obtidas por Calorimetria Diferencial de Varredura em equipamento DSC-50. Na interação entre polpa e tinta offset, a redução dos valores de entalpia do pico endotérmico foi interpretada como devida à liberação de energia para a adesão do pigmento da tinta ao substrato. Os baixos valores de entalpia (58 a 121 cal/g) indicam que o assentamento da tinta ocorre por meio de interações físicas e não por ligação covalente. A fração de polpa enriquecida com elementos de vasos acarreta uma maior liberação de energia, durante a aderência do pigmento na polpa, devido a uma maior interação entre as tintas offset e estes elementos anatômicos.

INTRODUÇÃO

Nos meios gráfico e papelero é fato bem conhecido que polpas originadas de espécies florestais tropicais podem causar problemas no processo de fabricação de papel devido à estrutura de seus componentes químicos e anatômicos. Os elementos de vasos podem armazenar extrativos no lúmen, principalmente nas tiloses. Os vasos, durante a fabricação do papel, podem se desprender e causar deposições em equipamentos, assim como pintas no papel. Alguns problemas, como o "vessel picking", podem também ocorrer durante o processo de impressão. O termo "vessel picking" se relaciona ao fenômeno em que alguns elementos de vasos presentes na superfície do papel tendem a sofrer remoção por efeito de adesão à tinta de impressão, o que cria, assim, pontos falhos na área impressa.

Os elementos de vasos apresentam formas que variam com a espécie, sendo as formas mais largas e curtas as que causam mais problemas durante o processo de impressão offset, tanto em papéis não revestidos quanto revestidos. Estes elementos presentes na superfície são notados visualmente por apresentarem maior brilho quando expostos a fonte de luz. Em determinados materiais impressos é possível observar que algumas cores apresentam falhas de impressão muito mais pronunciadas que outras. Alguns autores têm mencionado que estas falhas podem ser devidas a interação diferenciada entre os componentes da polpa - fibras e elementos de vasos -, e as tintas de impressão.

Um dos monitoramentos praticados pela indústria é a medição das dimensões dos elementos de vasos (comprimento-L e largura-D) e a relação percentual entre fibras e elementos de vasos. O programa de melhoramento genético das empresas tem buscado uma alta relação comprimento/largura da fibra e baixa relação fibra/vaso, isso com o intuito de minimizar problemas de impressão em papéis de fibra de eucalipto. Outro método utilizado para redução do arrancamento é o aumento do grau de refino da polpa para produção de papel.

Na indústria gráfica, as técnicas de impressão requerem um controle cuidadoso da interação dos componentes das

tained by Differential Scanning Calorimetry (DSC) in a DSC-50 equipment. In the interaction between pulp and offset ink the reduction in the enthalpy values of the endothermal peak was interpreted as being due to the energy release for ink pigment adhesion to the substrate. The low enthalpy values (58 to 121 cal/g) indicate that ink settling occurs by means of physical interactions, not by covalent bond. The pulp fraction enriched with vessel elements entails a higher energy release during pigment adhesion to the pulp due to a greater interaction between the offset inks and these anatomical elements.

INTRODUCTION

It is already well-known in the graphic and paper making environment that pulps originating from tropical forest species may cause problems in the paper manufacturing process due to the structure of their chemical and anatomical components. The vessel elements may store extractives in the lumen, especially in the tyloses. These extractives may get loose during paper manufacturing and cause depositions on the equipment, as well as marks on the paper. Some problems, such as "vessel picking", may occur during the printing process. The term "vessel picking" is related to a phenomenon where some vessel elements present on the paper surface tend to be removed by the process of adhesion to the printing ink, thus creating defective points on the printed surface.

The vessel elements present forms varying as a function of the species, the wider and shorter forms being those causing worse problems during the offset printing process, as well at uncoated as coated papers. These elements present on the surface are visibly noted for presenting a higher brightness, when exposed towards the light. At certain printed materials it can be observed that at some colors the printing defects are much more pronounced than at other ones. Some authors have mentioned that these defects may be due to the differentiated interaction between the pulp, fiber and vessel element components and the printing inks.

One of the monitoring carried out in industry is the measurement of the vessel element dimensions (length L and width D) and the fiber to vessel element ratio in percentage. The genetic improvement program of the companies has aimed at a high length to width ratio and a low fiber to vessel ratio, in order to minimize the eucalyptus hardwood paper printing problems. Another method used for reducing picking is increasing the pulp freeness for paper production.

In the graphic industry the printing techniques require a careful control of the ink component interaction with the printing system and the paper. Several factors must be taken into consideration when developing

tintas com o sistema de impressão e o papel. No desenvolvimento das tintas de impressão é necessário considerar vários fatores, tais como o trabalho de adesão entre seus componentes e a chapa, blanqueta, solução de molhagem e papel. O conhecimento dessas interações é escasso, embora várias observações comprovem sua importância. Uma das formas de se obter melhor qualidade no impresso é por via de melhores adesões entre a tinta e o papel, determinando-se os parâmetros termodinâmicos envolvidos no processo. Portanto, reações ou processo de mudança de fase com entalpias dependentes da temperatura podem ser acompanhados cineticamente por DSC.

O objetivo deste trabalho foi estudar, por meio de análises térmicas e espectroscópicas, o tipo de interação dos componentes anatômicos da polpa kraft branqueada de eucalipto com tintas de impressão offset.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Para este estudo utilizou-se polpa kraft industrial de *Eucalyptus spp.*, branqueada por seqüência ECF, proveniente da unidade fabril Suzano Papel e Celulose - Mucuri - BA.

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 1), mas com três faixas de tack: Tack baixo, com 120 a 160 g.m.; Tack médio, com 161 a 200 g.m. e Tack alto, com 201 a 250 g.m.

Métodos

Classificação da polpa em aparelho Bauer-McNett

Com o objetivo de separar os elementos anatômicos presentes na polpa branqueada, foi utilizado um classificador de fibras Bauer-McNett equipado com sistema de peneiras de 20, 48, 100 e 200 mesh, capaz de separar amostras de fibras em frações ou grupos.

Foi pesado o equivalente a 10 g a.s. (absolutamente seca) de polpa e transferida quantitativamente, a 4% de consistência, a um desagregador laboratorial. Após desagregação a 30.000 rpm, a suspensão da polpa em água foi introduzida ao tanque mais elevado do classificador, de onde são alimentados por gravidade os quatro tanques inferiores de classificação du-

printing inks, such as the adhesion work between their components and the plate, the blanket, the moistening solution and the paper. The knowledge of these interactions is scarce, although several observations show their importance. One of the ways of obtaining better printing quality is by achieving better adhesion between ink and paper, by determining the thermodynamic parameters involved in the process. Therefore, reactions or phase changing processes with temperature dependent enthalpies can be kinetically followed by DSC.

The purpose of this work was to study the type of interaction of the anatomical components of bleached eucalyptus kraft pulp with offset printing inks by thermal and spectroscopic analyses.

MATERIALS AND METHODS

Materials

An industrial kraft pulp from *Eucalyptus spp.*, bleached by ECF sequence, coming from Suzano Papel e Celulose mill of Mucuri, BA, was used for this study.

The offset inks were supplied by Lorigraf JF Tintas Especiais Ltda., established in Juiz de Fora, MG. For this experiment, the manufacturer prepared three Europe blue inks, of a similar chemical composition (Table 1), but with three tack ranges: a) low tack: 120 to 160 g.m.; b) medium tack: 161 to 200 g.m. and high tack: 201 to 250 g.m.

Methods

Bauer-McNett pulp classification

A Bauer-McNett fiber classifier with a 20, 48, 100 and 200 mesh screening system, which is capable of separating fiber samples into fractions or groups, was used in order to separate the anatomical elements present in the bleached pulp.

The equivalent to 10 g o.d. (oven dry) of pulp was weighed and quantitatively transferred at 4% consistency to a laboratory pulper. After pulping at 30,000 rpm,

the pulp suspension in water was introduced into the highest classifier tank, which feeds by gravity the four lower classifying tanks for a period of 15 minutes. After classification, the fractions retained on the four classifying screens of the tanks were dewatered in a centrifuge

Tabela 1. Composição das tintas offset utilizadas

Table 1. Used offset ink composition

| COMPOSTO COMPOUND | TIPO TYPE |
|------------------------------------|--|
| Resinas <i>Resins</i> | fenólica, alquídica e hidrocarbônica <i>phenolic, alkyd and hydrocarbonic</i> |
| Óleo vegetal <i>Vegetal oil</i> | soja, linhaça e alquirefinado <i>soybean, linseed and alkyrefined</i> |
| Óleo mineral <i>Mineral oil</i> | alifático desodorizado <i>aliphatic deodorized</i> |
| Pigmento <i>Pigment</i> | orgânico <i>organic</i> |
| Outros <i>Others</i> | modificante, cera, antioxidante, secantes <i>modifier, wax, antioxidant, driers</i> |

rante período de 15 minutos. Após a classificação, as frações retidas nas quatro peneiras classificadoras dos tanques foram desaguadas em centrífuga até uma consistência de aproximadamente 40%, para determinação da relação fibra/vaso.

Relação fibra/vaso da polpa

Após classificação da polpa no Bauer-McNett foi amostrado aleatoriamente, de cada fração, o equivalente a 10 g a.s. de polpa, para determinação da relação fibra/vaso. Cada fração foi hidratada por aproximadamente 24 horas e em seguida desagregada com 30.000 rpm em desagregador laboratorial a consistência de 0,25%. Posteriormente, estas frações de polpas foram submetidas a duas diluições sucessivas. A primeira, resultando numa consistência de 0,05% e a segunda, em 0,0025%. As diluições foram realizadas sob agitação. Foram coletados 250 mL de cada amostra fracionada, sob constante homogeneização, e formada folha em formador Tappi. A folha úmida, sobre tela, foi seca em estufa com temperatura de $105 \pm 3^\circ\text{C}$ por 20 minutos. Após a secagem foram amostradas quatro regiões distintas da folha com fita adesiva transparente e alocadas sobre lâminas transparentes para serem quantificadas no sistema de microscopia computadorizada. Foram quantificadas 8 lâminas de cada amostra fracionada, onde foi feita a contagem de 1.500 fibras por lâmina e a respectiva quantidade de elementos de vasos presentes nesta quantificação.

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

Características químicas e físicas da polpa celulósica

A caracterização da polpa foi realizada em triplicata, onde se avaliou o número de fibras/grama (milhões), o comprimento médio do material fibroso (mm), o diâmetro médio do material fibroso (mm), o coarseness (mg/100m) e o percentual de finos da polpa (%). Foram então preparadas amostras de suspensões de polpa em água destilada na consistência de 0,001% e dispersante (2,0% base polpa). A análise foi realizada com analisador de imagem GALAI CIS-100 e seu respectivo software Wshape. Para o cálculo do percentual de ocorrência de finos foram consideradas as dimensões iguais ou inferiores a 0,07 mm. A resistência à passagem de ar ($\text{s}/100\text{cm}^3$ de ar) foi realizada de acordo com a norma TAPPI T536 om-96 e a análise de carboidratos de acordo com a norma TAPPI T249 cm-00 modificada.

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

No preparo das amostras de polpa foram utilizados 20 g de polpa equivalentemente seca, em forma de folhas

to approx. 40% consistency, for fiber to vessel ratio determination.

Pulp fiber to vessel ratio

After pulp classification in a Bauer-McNett unit, the equivalent to 10 g o.d. of pulp was sampled at random from each fraction for fiber to vessel ratio determination. Each fraction was hydrated for about 24 hours and thereafter pulped at 30,000 rpm in a laboratory pulper to 0.25% consistency. Later these pulp fractions underwent two successive dilutions, the first one resulting in 0.05% and the second one in 0.0025% consistency. The dilutions were performed under agitation. An amount of 250 mL of each fractionated sample was collected under constant homogenization and a sheet was formed on a Tappi former. The wet sheet on wire was oven dried at $105 \pm 3^\circ\text{C}$ for 20 minutes. After drying, four distinct web regions were sampled with transparent adhesive tape and allocated to transparent laminas, in order to be quantified in the computerized microscopy system. 8 laminas from each fractionated sample were quantified, 1,500 fibers per lamina having been counted, as well as the respective amount of vessel elements present at this quantification.

Aiming to standardize the nomenclature of the classified pulp fractions used at the later stages, the fractions were named after the fiber to vessel ratio analysis and thus classified as low, medium and high fiber to vessel ratio pulps.

Chemical and physical cellulosic pulp characteristics

The pulp characterization was carried out in triplicate, the number of fibers/gram (millions), the average fibrous material length (mm), the average fibrous material diameter (mm), coarseness (mg/100m) and pulp fines (%) having been evaluated and samples of pulp suspensions in distilled water at 0.001% consistency and dispersing agent (2.0% pulp basis) prepared. The analysis was carried out with the aid of the image analyzer GALAI CIS-100, with its respective software Wshape. To calculate the percentage of fines occurrence, dimensions equal to or lower than 0.07 mm have been considered. The resistance to air passage ($\text{s}/100\text{cm}^3$ of air) was carried out in accordance with TAPPI T 536 om-96 standard and the carbohydrate analysis according to the modified TAPPI T249 cm-00 standard.

Analyses by Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Thermogravimetry (TGA)

20 g of equivalently dry pulp, in the form of sheets formed on a Tappi type laboratory former (TAPPI T205 sp-95 standard) were used to prepare the pulp samples.

For thermodynamic parameter determination, three types of low, medium and high fiber to vessel ratio pulp

feitas em formador laboratorial tipo Tappi (Norma TAPPI T205 sp-95).

Para determinação dos parâmetros termodinâmicos foram tomados três tipos de amostras de polpas: de baixa, média e alta relação fibra/vaso, com utilização de um pulsador com diâmetro aproximado de 6,4 mm, obtendo-se peso de $4,5 \pm 0,2$ mg para cada amostra. Para as tintas de tack baixo, médio e alto, utilizaram-se $9 \pm 0,2$ mg. Finalmente, para determinação dos parâmetros termodinâmicos da interação de polpa e tinta adicionaram-se manualmente $5,3 \pm 0,2$ mg de cada tinta a cada amostra de polpa. As amostras foram transferidas para uma célula de aço inoxidável, que foi vedada sob pressão de 2 toneladas durante 1 minuto. Os termogramas de DSC foram obtidos em calorímetro diferencial de varredura SHIMADZU DSC-50, em atmosfera de nitrogênio com vazão constante de 50 mL/min. Procedeu-se a variação da temperatura de 25°C até 500°C. Foram utilizadas três taxas de aquecimento: 10, 15, e 20°C/min para as tintas e 15, 20 e 25°C/min tanto para as polpas quanto para a interação de polpas e tintas. 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 do próprio aparelho. Para obtenção da entalpia dos picos endotérmicos e exotérmicos foi utilizada a taxa de aquecimento de 15°C/min para as tintas e de 20°C/min para as polpas e para a interação de polpas e tintas.

Os termogramas de TGA foram obtidos em aparelho SHIMADZU modelo TGA.-50. Foram tomados 6 ± 2 mg das tintas de tack baixo, médio e alto e 4 ± 1 mg das polpas de baixa, média e alta relação fibra/vaso. A varredura procedeu com taxa de aquecimento de 15°C/min, na faixa de temperatura de 25°C a 500°C.

Análises por Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR)

Os espectros de FT-IR foram obtidos em espectrofotômetro Perkin Elmer FT-IR 1000, pelo método de refletância difusa para investigação de uma amostra representativa das tintas offset. Os espectros FT-IR das tintas nas temperaturas ambiente, 200°C e 400°C foram medidos preparando-se uma fina camada de tinta sob uma célula de iodeto de cério (CsI). Todos os espectros foram medidos na faixa de 4000-500 cm^{-1} , com resolução igual a 4 cm^{-1} .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Resultados das amostras de tintas offset

Os termogramas obtidos por DSC das amostras de tintas offset, na taxa de aquecimento de 15°C/min, de 25°C até 500°C, são apresentados na Figura 1. As áreas dos picos, sob as curvas obtidas, indicam a entalpia em cal/g envolvida nos processos termodinâmicos que ocorrem em cada faixa

samples were taken by using a 6.4 mm approximate diameter pulser, resulting in a weight of 4.5 ± 0.2 mg for each sample. 9 ± 0.2 mg was used for the low, medium and high tack inks. Finally, for thermodynamic pulp and ink interaction parameter determination, 5.3 ± 0.2 mg of each ink were manually added to each pulp sample. The samples were transferred to a stainless steel cell, which was sealed under a 2 ton pressure exerted during 1 minute. The DSC thermograms were obtained in a SHIMADZU DSC-50 differential scanning calorimeter in nitrogen atmosphere with a constant flow of 50 mL/min. The temperature was varied from 25°C to 500°C, three heating rates of 10, 15, and 20°C/min having been used for the inks, and 15, 20 and 25°C as well for the pulps as for the pulp and ink interaction. The kinetic parameters (activation energy and reaction order) were calculated by using the curves obtained at the three heating rates by means of Ozawa kinetic model, available in the program contained in the apparatus itself. To obtain the endothermal and exothermal peak enthalpy, the heating rate of 15°C/min was used for the inks and that of 20°C/min for the pulps and the pulp and ink interaction.

The TGA thermograms were obtained in a TGA.-50 model SHIMADZU apparatus. 6 ± 2 mg of the low, medium and high tack inks and 4 ± 1 mg of the low, medium and high fiber to vessel ratio pulps have been taken. The scanning was carried out at a heating rate of 15°C/min in the temperature range of 25°C to 500°C.

Infrared Spectroscopy Analyses (FT-IR)

The FT-IR spectra were obtained in a Perkin Elmer FT-IR 1000 spectrophotometer by the diffuse reflectance method, for investigation of a representative offset ink sample. The ink FT-IR spectra at ambient temperature, 200°C and 400°C were measured by preparing a thin ink layer under a caesium iodide (CsI) cell. All spectra were measured in the range of 4000-500 cm^{-1} , with resolution equal to 4 cm^{-1} .

RESULTS AND DISCUSSION

Differential Scanning Calorimetry (DSC) Analysis

Offset ink sample results

The thermograms obtained by DSC from the offset ink samples at the heating rate of 15°C/min from 25°C to 500 °C are shown in Figure 1. The peak areas under the curves obtained indicate the enthalpy in cal/g involved in the thermodynamic processes occurring in each temperature range. The ink sample thermograms show an endothermal phenomenon (ascending peak), with the peak temperature ranging from 108°C to 116°C, followed by an exothermal phenomenon (descending peak) between 425°C and 432°C.

de temperatura. Os termogramas das amostras de tintas indicam um fenômeno endotérmico (pico ascendente), com temperatura de pico variando de 108°C a 116°C, seguindo-se um fenômeno exotérmico (pico descendente) entre 425°C e 432°C.

Para atribuir a cada pico da DSC uma interpretação molecular, foi necessária a realiza-

ção de análises do espectro de infravermelho de uma amostra representativa da tinta offset e de seu respectivo pigmento isolado, nas temperaturas ambiente, 200°C, 400°C e 500°C. Para exemplificar, a Figura 2 mostra um típico espectro da tinta nas diferentes temperaturas e a Figura 3 um exemplo de espectro do pigmento. O espectro da tinta em temperatura ambiente (Figura 2) mostrou a presença de bandas correspondentes aos óleos, que constituem um dos seus principais componentes. Este espectro apresentou as mesmas bandas características encontradas por Blayo *et al.* (2001), em estudos com óleos de linhaça, de soja e colza. As atribuições das bandas são apresentadas na Tabela 2.

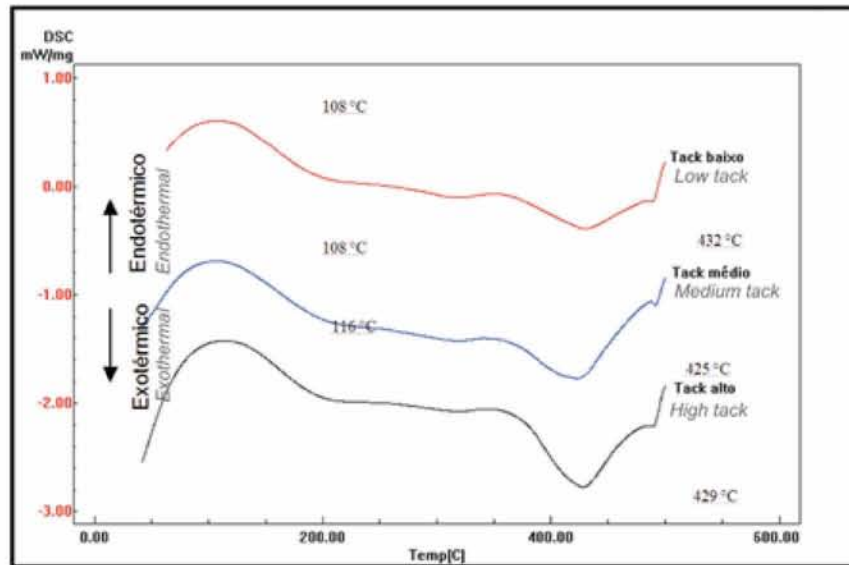


Figura 1. Termogramas obtidos por DSC das tintas offset
Figure 1. Thermograms obtained from the offset inks by DSC

To attribute a molecular interpretation to each DSC peak it was necessary to perform infrared spectrum analyses of a representative offset ink sample and of its respective isolated pigment at ambient temperature, 200°C, 400°C and 500°C. Figure 2 shows, e.g., a typical ink spectrum at the different temperatures

and Figure 3 contains a pigment spectrum example. The ink spectrum at ambient temperature (Figure 2) showed the presence of bands corresponding to the oils, which are one of its main components. This spectrum showed the same characteristic bands found by Blayo *et al.* (2001), at studies with linseed, soybean and rape-oils. The band attributions are shown in Table 2.

When observing Figure 2, one infers that the blue offset ink is likely to contain copper phthalocyanine pigments with typical absorption bands in the infrared range at 2936, 2870, 1607, 1505, 1460, 1419, 1375, 1334, 1288, 1166, 1120, 1091, 998, 900, 786, 778, 726,

Tabela 2. Bandas de absorção no infravermelho para a tinta de impressão offset

Table 2. Infrared absorption bands for offset printing ink

| Comprimento de onda (cm ⁻¹) / Wave length (cm ⁻¹) | Grupo funcional / Functional group |
|---|---|
| 3600 - 3200 | Funções - OH, correspondendo ao glicerol livre e/ou umidade (banda presente com fraca intensidade). -OH functions, corresponding to the free glycerol and/or moisture (band present with weak intensity). |
| 2950 - 2853 | 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). -Symmetric stretching of C-H of CH ₂ groups (with a weak additional peak close to 2954 cm ⁻¹ , reflecting the presence of a terminal methyl group). |
| 1750 - 1740 | Grupos com funções carbonilas C=O. - Groups with carbonyl functions C=O. |
| 1275 - 1020 | Grupos com funções do tipo éter C-O-C. - Groups with ether type functions C-O-C. |
| 730 - 675 | Seqüências de cadeias alifáticas de ácidos graxos -(CH ₂) _n . - Fatty acid aliphatic chain sequences (CH ₂) _n . |

Ao observar a Figura 2 infere-se que a tinta offset azul contém, provavelmente, pigmentos de ftalocianina de cobre com típicas bandas de absorção no infravermelho 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.

Os espectros de infravermelho da tinta offset mostram que na faixa de temperatura correspondente ao intervalo de 25°C a 200°C não houve alteração em relação estrutural de seus componentes, o que indica, portanto, não ter havido reações químicas. Desta forma, pode-se inferir que o pico endotérmico observado nas análises de DSC das tintas deveu-se à evaporação do solvente. Os valores de entalpia encontrados nos picos endotérmicos para a tinta de tack baixo e de tack médio foram de 53,05 cal/g e de 51,76 cal/g, respectivamente, o que sinaliza, assim, um teor de solvente semelhante nas duas tintas. Ao contrário, a tinta de

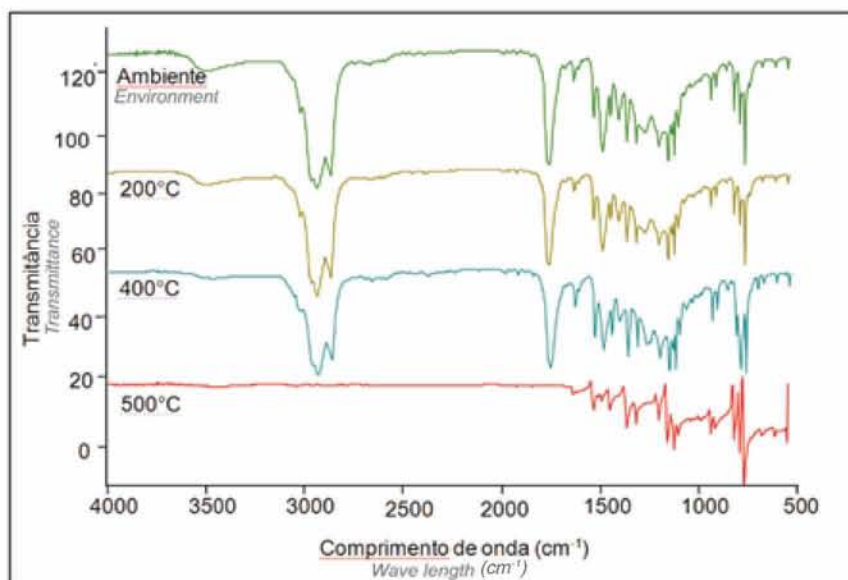


Figura 2. Espectros obtidos por infravermelho representando as tintas offset nas temperaturas ambiente, 200°C, 400°C e 500°C
Figure 2. Spectra obtained by infrared, representing the offset inks at environment temperature, 200°C, 400°C and 500°C

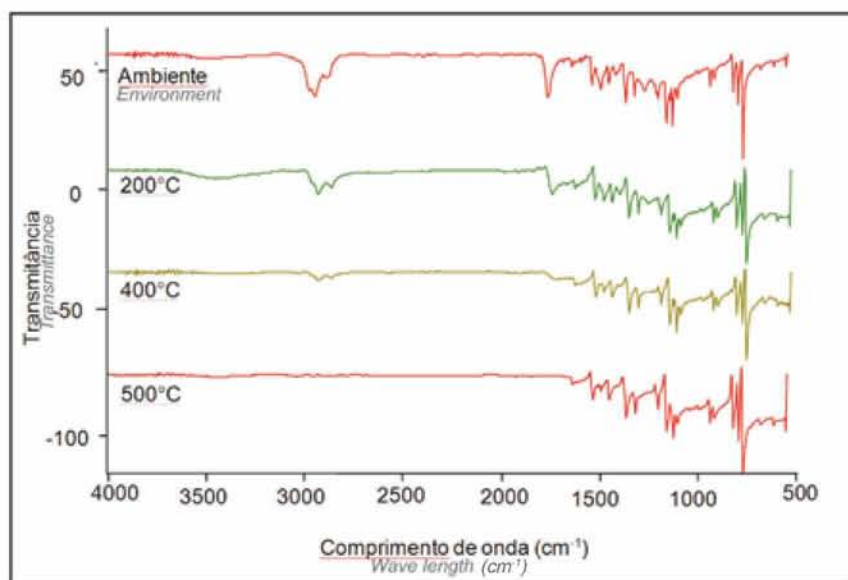


Figura 3. Espectros obtidos por infravermelho, representando o pigmento das tintas offset nas temperaturas ambiente, 200°C, 400°C e 500°C
Figure 3. Spectra obtained by infrared, representing the offset ink pigment at environment temperature, 200°C, 400°C and 500°C

571 and 506 cm^{-1} (Havlínová *et al.*, 2002; Newman, 1979). Newman (1979) adds that in the medium infrared range the phthalocyanines show a very distinct spectrum, (particularly close to 1700 cm^{-1}), containing well-defined narrow bands due to stretching of the carbon-carbon bond system of aromatic rings, of carbon-hydrogen bonds of the rings on the plane and outside the plane.

The offset ink infrared spectra show that in the temperature range corresponding to the interval from 25°C to 200°C there was no alteration in terms of structural relationship of its components, thus indicating that no chemical reactions occurred.

Therefore, it can be inferred that the endothermic peak observed in the ink DSC analyses

was due to the solvent evaporation. The enthalpy values found at the endothermic peaks for both low and medium tack inks were 53.05 cal/g and 51.76 cal/g, respectively, thus indicating a similar solvent content in both inks. By contrast, the high tack ink that is likely to contain a higher solvent content, showed a higher enthalpy value (88.86 cal/g).

As observed at the infrared spectroscopy analyses (Figures 2 and 3), some changes in the ink spectrum

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

Como observado nas análises de espectroscopia no infravermelho (Figuras 2 e 3), a partir de 400°C iniciaram-se algumas modificações no perfil do espectro da tinta, sendo que a 500°C nota-se ter havido grande degradação de parte dos componentes da tinta devido ao desaparecimento das bandas correspondentes aos óleos e resinas. Desta forma, podemos inferir que o pico exotérmico observado nas análises de DSC das tintas (Figura 1) foi devido à degradação total de parte de seus componentes, como os óleos e as resinas e parcialmente do pigmento. Quanto aos valores de entalpia do pico exotérmico, os valores de entalpia aumentaram à medida que houve aumento do tack da tinta, sugerindo, assim, aumento gradativo no teor dos componentes sólidos, como resinas e pigmentos.

Análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Resultados das amostras de polpas

Os termogramas obtidos por DSC das amostras de polpa na taxa de aquecimento de 20°C/min, de 25°C até 500°C, são apresentados na Figura 4. Podemos observar a presença de dois fenômenos distintos para as três amostras de polpas estudadas. O primeiro fenômeno, endotérmico, ocorreu no intervalo de temperatura entre 122°C e 133°C, com pico máximo em 133°C, e o segundo, exotérmico, entre 314°C e 340°C, com pico máximo de 340°C.

Segundo Devallencourt *et al.* (1996), quando uma celulose pura é aquecida em 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 alta massa molar. “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 os demais produtos de baixa pressão de vapor (CO, CO₂ e água).

Liu *et al.* (2004) avaliaram a pirólise de derivados da madeira por termogravimetria acoplada a

profile began to occur from 400°C on, and at 500°C it can be observed that there was a great degradation of a part of the ink components due to the disappearance of the bands corresponding to the oils and resins. Thus, it can be inferred that the exothermal peak observed at the ink DSC analyses (Figure 1) was due to the total degradation of a part of their components, such as the oils and the resins and partially of the pigment. As far as the enthalpy values of the exothermal peak are concerned, as there was an increase in the ink tack the enthalpy values increased, thus suggesting a gradual increase in the solid component content, such as resins and pigments.

Differential Scanning Calorimetry (DSC) Analysis

Pulp sample results

The thermograms obtained from the pulp samples by DSC, at the heating rate of 20°C/min from 25°C to 500°C, are shown in Figure 4. The presence of two distinct phenomena can be observed for the three pulp samples studied. The first phenomenon, the endothermal one, occurred in the temperature range from 122°C to 133°C, with a maximum peak at 133°C, and the second one, the exothermal one, between 314°C and 340°C, with a maximum peak at 340°C.

According to Devallencourt *et al.* (1996), when pure cellulose is heated in a non-reactive environment, several pyrolysis products are formed. These products can be conveniently grouped in three classes, depending on their volatility: chars, tars and gases. Chars are non-volatile residues, with a high molar mass. Tars are mixtures of a great number of molecules of high molecular weight, which are volatile at pyrolysis temperature, but condense at ambient temperature (especially anhydrous compound).

Gases are the remaining products of low steam pressure (CO, CO₂ and water).

Liu *et al.* (2004) evaluated the pyrolysis of wood derivatives by thermogravimetry coupled with mass spectrometry. The first peak detected appeared in the temperature range of 80°C to 220°C, with a maximum at

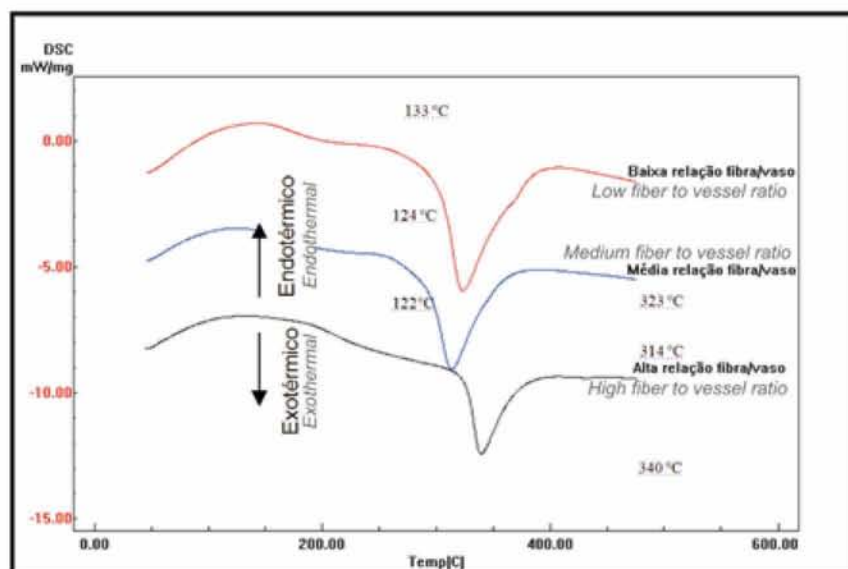


Figura 4. Termogramas obtidos por DSC das amostras de polpa
Figure 4. Thermograms obtained from the pulp samples by DSC

espectrometria de massa. O primeiro pico detectado apareceu na faixa de temperatura de 80°C a 220°C, com máximo em 125°C, que foi devido à dessorção física da água. Foi observado que entre 300°C e 400°C ocorre a despolimerização de unidades de glicose com formação de levoglucosanas e decomposição da água remanescente em monóxido de carbono, dióxido de carbono e “char”.

Os valores de entalpia para o fenômeno endotérmico das amostras de polpa de baixa, média e alta relação fibra/vaso foram: 122,34 cal/g, 92,05 cal/g e 65,09 cal/g, respectivamente. 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 ocorrer a evaporação das moléculas de água contida nas amostras.

Com o intuito de explicar esta diferença no consumo de energia, as amostras de polpa, em forma de folhas, foram submetidas a um teste de resistência à passagem de ar, conforme descrito no item materiais e métodos. Este teste constitui uma medida que relaciona o grau de porosidade do papel, pois que um papel menos poroso oferecerá maior resistência à passagem de ar. Os valores encontrados para a polpa de baixa e alta relação fibra/vaso foram: 4,05s e 0,97s/100cm³ de ar, respectivamente. Com base 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 maiores teores de finos encontrados na polpa de baixa relação fibra/vaso, finos que fornecem uma maior área superficial para a adsorção das moléculas de água.

Os valores de entalpia encontrados nas reações exotérmicas para as amostras de polpa de baixa, média e alta relação fibra/vaso foram: -125,2, -118,7 e -108,6 cal/g, respectivamente. Apesar das amostras de polpa de baixa, média e alta relação terem apresentados basicamente o mesmo grau de polimerização, indicado pela proximidade dos valores de suas viscosidades de 15,2, 15,5 e 16,0 cP, respectivamente, podemos observar que a energia liberada na despolimerização das cadeias de celulose é de grandeza diferente entre as polpas.

Os resultados obtidos na caracterização tecnológica das polpas mostraram que as amostras com alta relação fibra/vaso apresentaram maiores valores de comprimento médio do material fibroso (0,84 mm), coarseness (4,8mg/100m) e teor de finos (4,98%) em comparação a polpa de baixa relação fibra/vaso, que apresentou comprimento médio do material fibroso (0,49 mm), coarseness (2,2 mg/100m) e teor de finos (13,44%). O que resultou na formação de folhas mais porosa com a polpa de alta relação fibra/vaso levando, provavelmente, a

125°C, which was due to the physical water desorption. It was observed that between 300°C and 400°C there occurs the depolymerization of glyucose units with levoglucosane formation and decomposition of the remaining water into carbon monoxide, carbon dioxide and char.

The enthalpy values for the endothermal phenomenon of the low, medium and high fiber to vessel ratio pulp samples were as follows: 122.34 cal/g, 92.05 cal/g and 65.09 cal/g, respectively. In spite of the fact that all samples have been tested at the same moisture content (6%), as the fiber to vessel ratio gradually reduced and as a consequence the vessel element content gradually increased, a higher energy was required in order to occur the evaporation of the water molecules contained in the samples..

In order to explain this difference in energy consumption, the pulp samples, in the form of sheets, underwent an air passage resistance test, as described under Materials and Methods. This test is a measure establishing the degree of paper porosity, where a less porous paper will have a higher resistance to air passage. The values found for the low and high fiber to vessel ratio pulp were as follows: 4.05s and 0.97 s/100cm³ of air, respectively. Based on this result, it can be inferred that the higher the resistance to air passage the higher is the energy required to occur the evaporation of the water molecules retained in the pulp structure, during the heating process at the DSC analyses. This behavior is probably explained by the higher fines contents found for the low fiber to vessel ratio pulp, which provide a larger superficial area for the water molecule adsorption.

The enthalpy values found at the exothermal reactions for the low, medium and high fiber to vessel ratio pulp samples were as follows: -125.2, -118.7 and -108.6 cal/g, respectively. In spite of the fact that the low, medium and high ratio pulp samples have basically presented the same degree of polymerization, indicated by the proximity to the values of their viscosities of 15.2, 15.5 and 16.0 cP, respectively, it can be observed that the energy released at the cellulose chain depolymerization is different from pulp to pulp.

The results obtained from the technological pulp characterization showed that the samples with high fiber to vessel ratio presented higher values of fibrous material average length (0.84 mm), coarseness (4.8 mg/100m) and fines content (4.98%), compared to the low fiber to vessel ratio pulp, which presented a fibrous material average length of 0.49 mm, a coarseness of 2.2 mg/100m and a fines content of 13.44%, which entailed the formation of more porous sheets from the high fiber to vessel ratio pulp, probably leading to a higher accessibility to the break of the glycosidic chain bonds, generating a lower energy release (exothermal reaction) during the

uma maior acessibilidade para a quebra das ligações glicosídicas das cadeias, gerando uma menor liberação de energia (reação exotérmica) durante o processo de quebra de ligações químicas.

Resultados da interação de polpa e tinta

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 determinada transição térmica. Podemos observar, na interação entre polpas e tintas (Figura 5), que tanto o fenômeno endotérmico quanto o exotérmico encontrados foram semelhantes aos das amostras de polpa antes da aplicação da tinta offset (Figura 3). Sendo observado para o fenômeno endotérmico um intervalo de temperatura entre 120°C e 134°C.

A Tabela 3 mostra os parâmetros termodinâmicos das amostras de tintas, de polpa e da interação entre tinta e polpa. Podemos observar que os valores de entalpia das

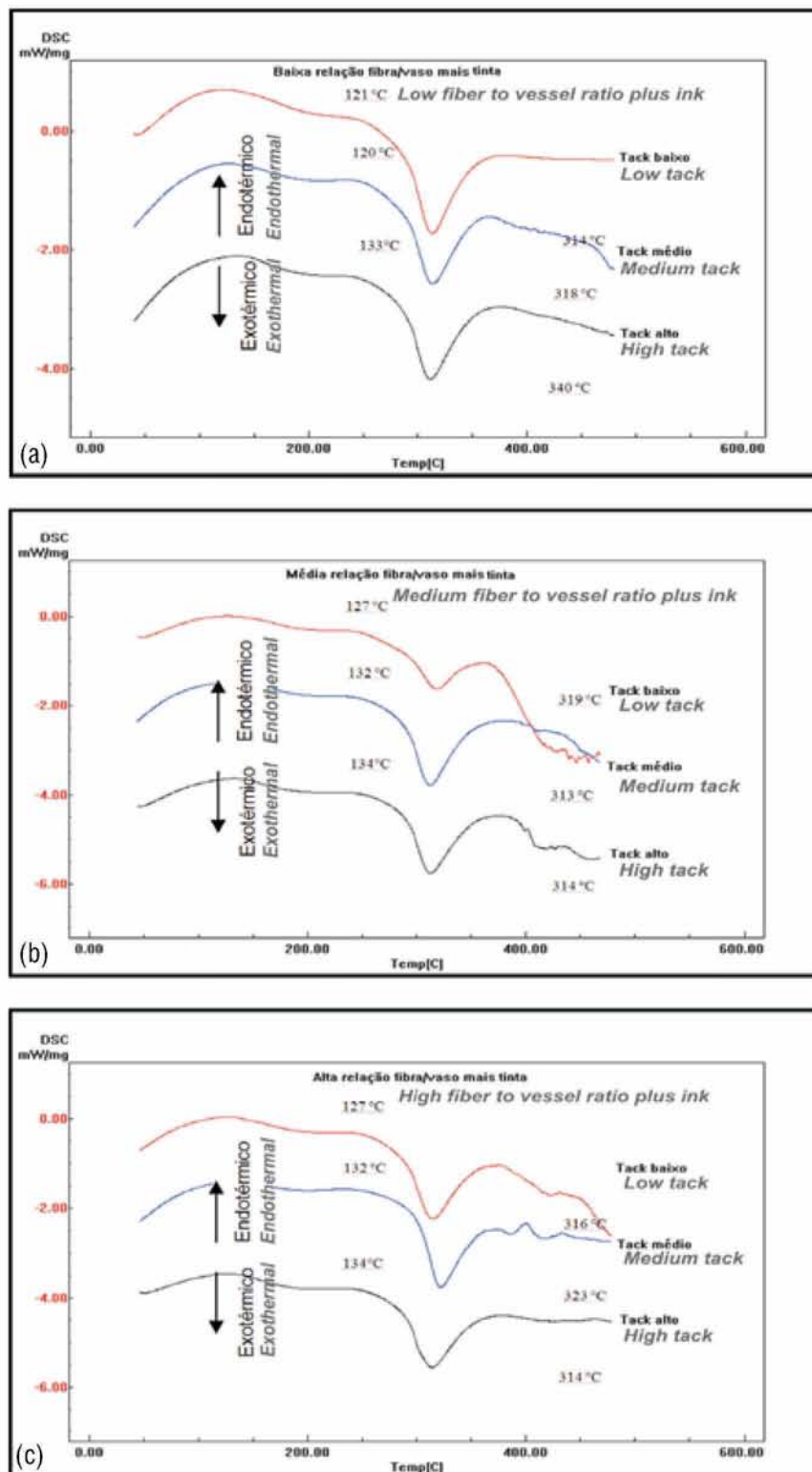


Figura 5. Termogramas obtidos de DSC da interação entre polpa e tinta offset. a) Interação entre polpa de baixa relação fibra/vaso e tintas; b) Interação entre polpa de média relação fibra/vaso e tintas e c) Interação entre polpa de alta relação fibra/vaso e tintas

Figure 5. Thermograms obtained from the pulp and offset ink interaction by DSC. a) Interaction between low fiber to vessel ratio pulp and inks; b) Interaction between medium fiber to vessel ratio pulp and inks; and c) Interaction between high fiber to vessel ratio pulp and inks

chemical bond breaking process.

Pulp and ink interaction results

According to Hartus (1999), at DSC analyses the ink and fiber interactions can be detected by changes in energy consumption and/or in the peak temperature corresponding to a certain thermal transition. In the pulp and ink interaction (Figure 5) it can be observed that as well the endothermic phenomenon as the exothermic one found were similar to those of the pulp samples prior to offset ink application (Figure 3), corresponding to the endothermic phenomenon a temperature range of 120°C to 134°C.

Table 3 shows the thermodynamic ink, pulp and ink and pulp interaction sample parameters. It can be observed that the enthalpy values of the pulp and ink interactions for all samples considered were always lower than the values found

interações entre polpa e tinta, para todas as amostras, foram sempre menores em comparação aos valores encontrados nas amostras de polpa (Tabela 4).

for the pulp samples (Table 4).

Aiming to investigate the causes for enthalpy decrease, the thermogravimetric analysis was carried out

Tabela 3. Parâmetros cinéticos obtidos de DSC das amostras para o pico endotérmico

Table 3. Kinetic parameters obtained from the samples by DSC for the endothermal peak

| Amostra Sample | T_{pico} (°C) T_{peak} (°C) | DH (cal/g) ΔH (cal/g) | E_a (kJ/mol) E_a (kJ/mol) | N N |
|-------------------|------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|--------|
| TB | 108 | 53,05 | 24,06 | 2,1 |
| TM | 108 | 51,76 | 31,32 | 2,5 |
| TA | 116 | 88,86 | 25,75 | 1,5 |
| BR | 122 | 122,34 | 20,38 | 1,8 |
| MR | 124 | 92,05 | 28,38 | 2,8 |
| AR | 133 | 65,09 | 19,10 | 1,0 |
| BR TB | 121 | 39,86 | 20,66 | 1,5 |
| BR TM | 126 | 52,20 | 16,91 | 2,1 |
| BR TA | 133 | 52,58 | 24,22 | 1,1 |
| MR TB | 127 | 25,03 | 21,26 | 1,4 |
| MR TM | 132 | 46,64 | 26,12 | 1,6 |
| MR TA | 134 | 28,73 | 26,63 | 1,5 |
| AR TB | 125 | 39,61 | 24,24 | 1,4 |
| AR TM | 132 | 39,28 | 17,95 | 1,5 |
| AR TA | 128 | 22,48 | 24,56 | 1,7 |

T: temperatura do pico; ΔH : entalpia; E_a : energia de ativação; N: ordem de reação. Onde, TB: tinta de tack baixo; TM: tinta de tack médio; TA: tinta de tack alto; BR: polpa de baixa relação fibra/vaso; MR: polpa de média relação fibra/vaso e AR: polpa de alta relação fibra vaso

T: peak temperature; ΔH : enthalpy; E_a : activation energy; N: reaction order. Where TB: low tack ink; TM: medium tack ink; TA: high tack ink; BR: low fiber to vessel ratio pulp; MR: medium fiber to vessel ratio pulp and AR: high fiber to vessel ratio pulp.

Objetivando investigar as causas no decréscimo da entalpia, realizamos a análise termogravimétrica com intuito de avaliarmos a quantidade de matéria que participa em cada transição endotérmica e exotérmica.

Análises de Termogravimetria (TGA)

A Figura 6a mostra o termograma, obtido em equipamento TGA, das amostras de tintas offset na taxa de aquecimento de 15°C/min, de 25°C a 500°C. Para as amostras de tintas observa-se uma perda de massa inicial, no intervalo de temperatura de 173°C a 186°C, que é correspondente àquela encontrada nas análises de DSC, devido à evaporação do solvente. No entanto, a diferença na temperatura de pico pode ser explicada em razão da maior quantidade de massa utilizada nesta análise em relação à anterior. O segundo pico apresentou uma máxima perda de massa, variando de 391°C a 433°C. Este pico

in order to evaluate the amount of matter participating in each endothermal and exothermal transition.

Thermogravimetry Analyses (TGA)

Figure 6a shows the thermogram, obtained by the TGA equipment, of the offset ink samples at the heating rate of 15°C/min, from 25°C to 500°C. For the ink samples, a loss of initial mass is observed in the temperature range of 173°C to 186°C, corresponding to that found at the DSC analyses, due to solvent evaporation. However, the difference in peak temperature can be explained as a function of a higher mass amount used for this analysis than that for the previous one. The second peak showed a maximum loss of mass, ranging from 391°C to 433°C. This peak corresponds to the degradation of some of the ink components, such as oils, resins and part of the pigments, as inferred from the results of the spectro-

corresponde à degradação de alguns dos componentes da tinta, como óleos, resinas e parte dos pigmentos, conforme inferido pelos resultados das análises espectroscópicas. A perda de massa não totalizada em 100% é explicada em razão da alta estabilidade térmica do pigmento ftalocianina de cobre das tintas, que até os 500°C não é completamente degradado.

A Figura 6b mostra o termograma de TGA das amostras de polpa na taxa de aquecimento de 15°C/min, de 25°C até 500°C.

Para as amostras de polpa, observou-se uma perda máxima de massa variando de 57°C a 70°C, correspondente àque- las encontradas nas análises de DSC, que correspondem

à evaporação das moléculas de água das polpas. Observou-se, também, uma perda de massa mais intensa com picos variando de 351°C 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 (Liu *et al.*, 2004; Devallencourt *et al.* 1996).

Segundo Hartus (1999), as interações entre os componentes de tintas e fibras, 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.

Nos termogramas obtidos da interação entre as amostras de polpas e tintas, foi observada uma perda de massa inicial na faixa de 25°C a 200°C, correspondente ao somatório da

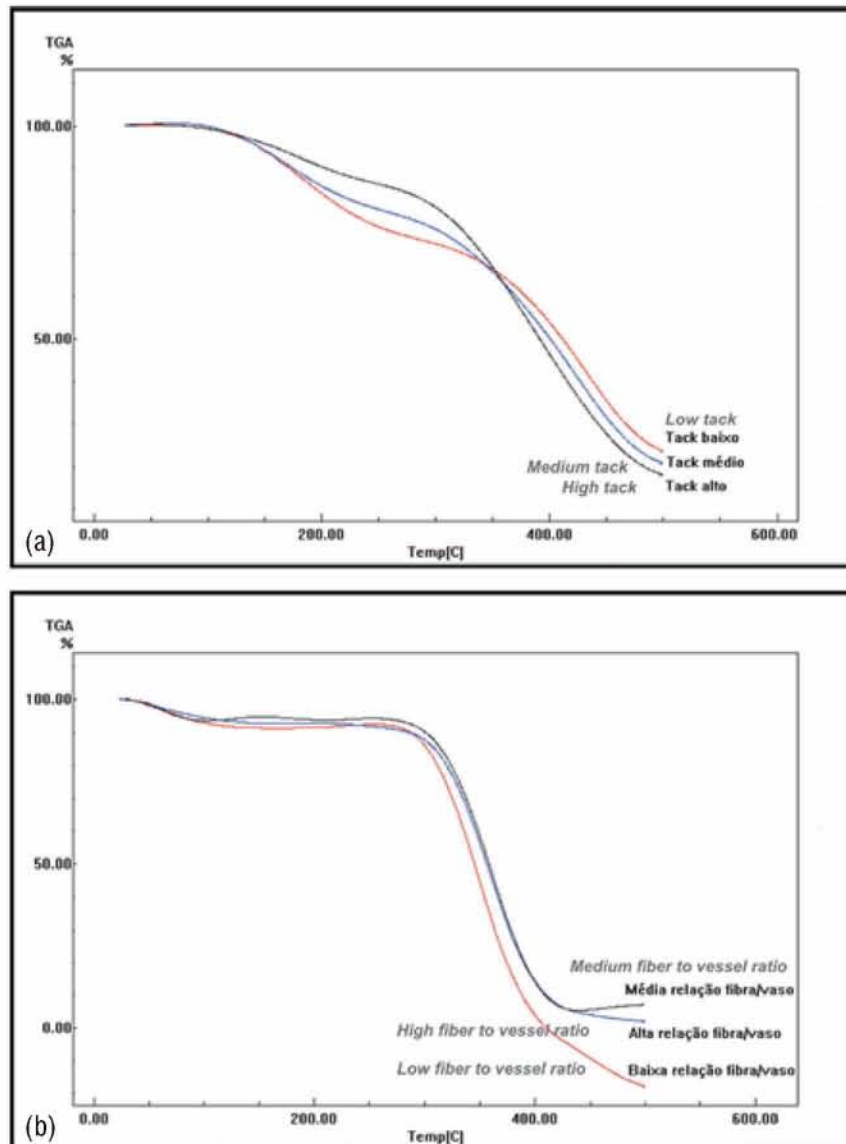


Figura 6. Termogramas obtidos de TGA. a) Amostras de tintas offset b) Amostras de polpas

Figure 6. Thermograms obtained by TGA: a) Offset ink samples and b) Pulp samples

scopic analyses. The loss of mass non-totaled by 100% is explained as a function of the high thermal stability of the copper phthalocyanine pigment of the inks, which up to 500°C is not completely degraded.

Figure 6b shows the TGA thermogram of pulp samples at the heating rate of 15°C/min, from 25°C to 500°C.

For the pulp samples, a maximum loss of mass ranging from 57°C to 70°C was observed, corresponding to those found by means of the DSC analyses, which correspond to the pulp water molecule evaporation. A higher loss of mass was also observed, with peaks ranging

from 351°C to 361°C. As at the DSC analyses, this loss of mass may be due to the cellulose chain depolymerization, followed by levoglucosane formation (Liu *et al.*, 2004; Devallencourt *et al.*, 1996).

According to Hartus (1999), the interactions between ink and fiber components at TGA will occur with changes in the loss of mass in a certain temperature range, changes in the rates of loss of mass or changes in the temperature corresponding to the highest rate of loss of mass.

At the thermograms obtained from the interaction between pulp and ink samples, a loss of initial mass was observed in the range of 25°C to 200°C, corresponding to the sum of pulp sample water molecule and ink solvent molecule evaporation, as well as a more pronounced loss of mass, like those found at the DSC

evaporação das moléculas de água das amostras de polpa, das moléculas do solvente da tinta e uma perda de massa mais pronunciada, como aquela encontrada nas análises realizadas no DSC, na faixa de 300°C a 500°C, correspondente à degradação das cadeias de celulose e dos componentes da tinta.

A quantidade de matéria prevista para a transição endotérmica, na interação entre polpa e tinta, foi dada pelo somatório da perda de massa devida à evaporação de moléculas de água na polpa mais a perda de massa das moléculas de solvente da tinta. Estes valores previstos e os obtidos experimentalmente, em TGA, são mostrados na Figura 7.

Foi observado que a quantidade de moléculas de água e de solvente evaporadas na interação foi superior à quantidade prevista, para todas as amostras em estudo. Por estes resultados podemos inferir que o decréscimo nos valores de entalpia do pico endotérmico na análise de DSC não foi devi-

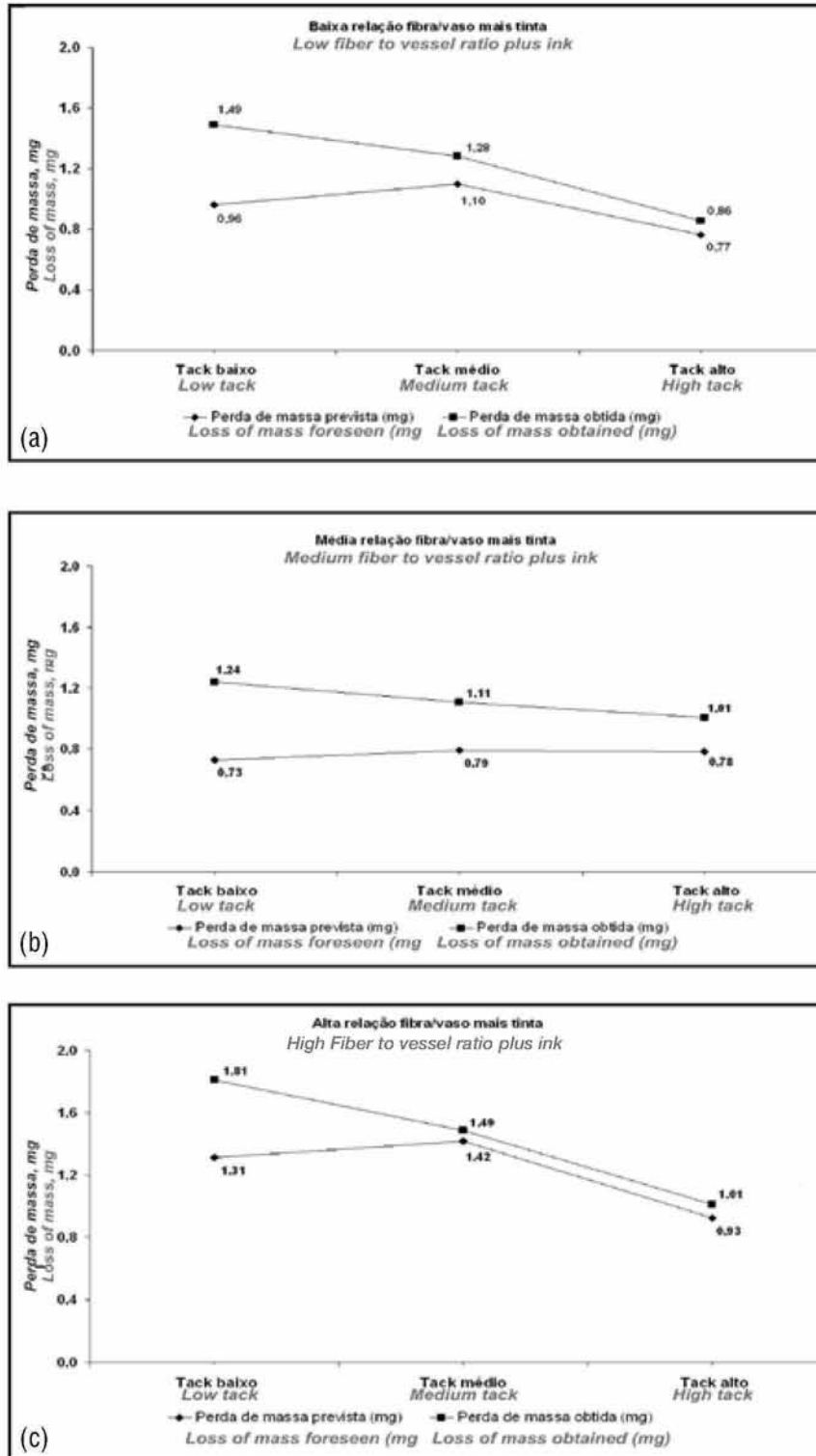


Figura 7. Resultados da perda de massa obtidos de TGA da interação entre polpa e tinta offset. a) Interação entre polpa de baixa relação fibra/vaso e tintas; b) Interação entre polpa de média relação fibra/vaso e tintas e c) Interação entre polpa de alta relação fibra/vaso e tintas
Figure 7. Loss of mass results obtained by TGA from the interaction between pulp and offset ink. a) Interaction between low fiber to vessel ratio pulp and inks; b) Interaction between medium fiber to vessel ratio pulp and inks; and c) Interaction between high fiber to vessel ratio pulp and inks

analyses, in the range of 300°C to 500°C, corresponding to both cellulose chain and ink component degradation.

The amount of matter foreseen for the endothermal transition in the pulp and ink interaction was given by the sum of the loss of mass due to the pulp water molecule evaporation plus the loss of mass of the ink solvent molecules. These foreseen values and those experimentally obtained by TGA are shown in Figure 7.

It was observed that the amount of water and solvent molecules evaporated in the interaction was higher than the amount foreseen, as far as all samples studied are concerned. By these results it can be inferred that the reduction in the enthalpy values of the endothermal peak at the DSC analysis was not due to a decrease of matter in the pulp and/or ink samples. Thus, this energy decrease can be only ascribed to the energy released (exothermal pro-

do a uma diminuição de matéria nas amostras de polpa e/ou tinta. Assim, este decréscimo de energia só pode ser atribuído à energia liberada (processo exotérmico) durante adsorção do pigmento da tinta à superfície da polpa.

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

Os valores de entalpia, em cal/g, previstos para o fenômeno endotérmico na interação de polpas e tintas, correspondem ao somatório de evaporação de moléculas de água no substrato de polpa mais as moléculas do solvente da tinta. Os valores reais, obtidos de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) para este fenômeno e a diferença encontrada entre a entalpia prevista e a entalpia real, para todas as amostras, é representada pela Figura 8.

Os valores de entalpia obtidos pela adesão do pigmento das tintas nas polpas variaram de 58,1 a 121,0 cal/g (Tabela 4). De acordo com os valores de entalpia, pode-se inferir que esta adesão não ocor-

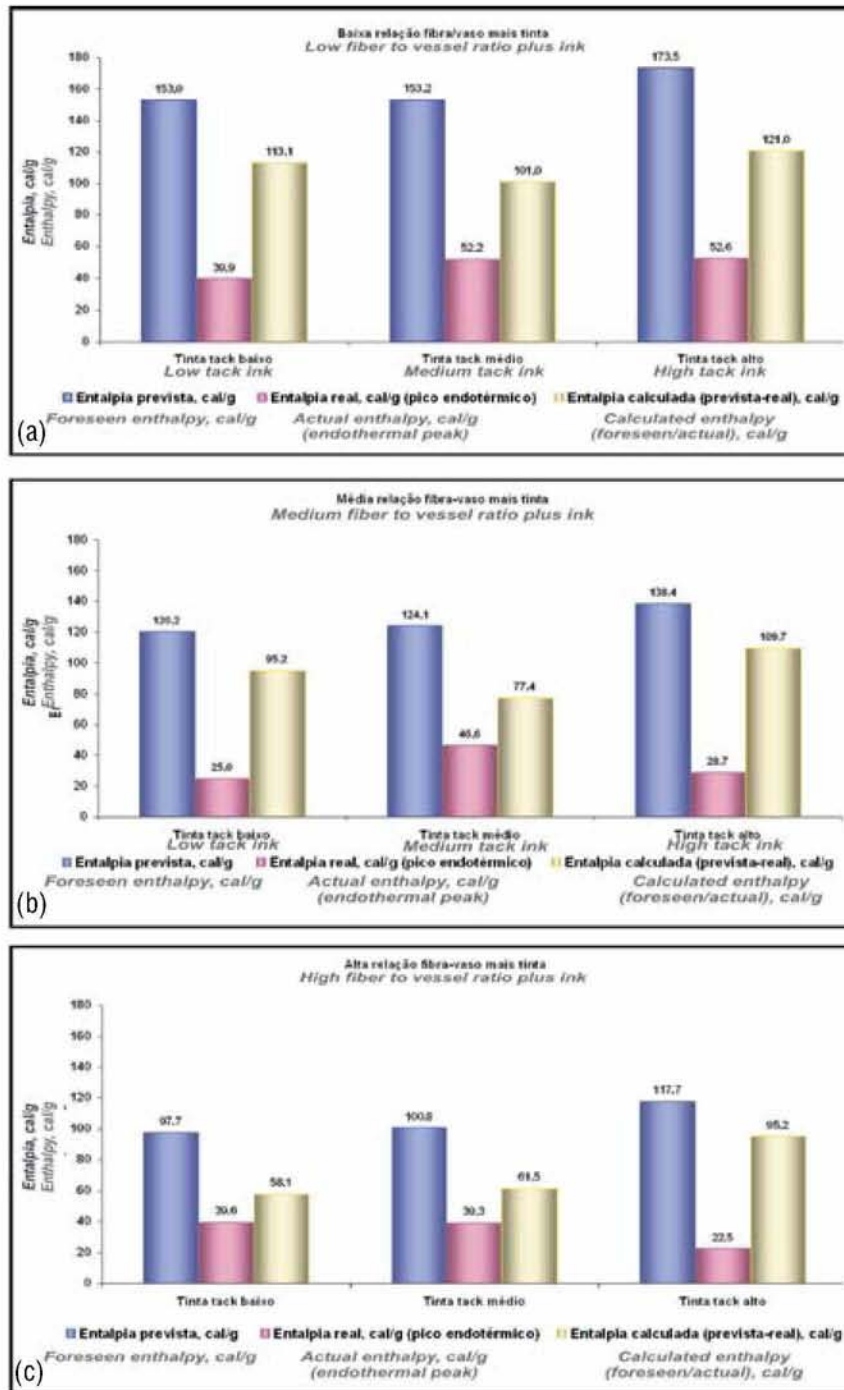


Figura 8. Valores de entalpia obtidos de DSC da interação entre as amostras de polpa e tintas; a) interação entre polpa de baixa relação fibra/vaso e tinta de tack baixo, médio e alto; b) interação entre polpa de média relação fibra/vaso e tinta de tack baixo, médio e alto e c) interação entre polpa de alta relação fibra/vaso e tinta de tack baixo, médio e alto

Figure 8. Enthalpy values obtained by DSC from the interaction between pulp and ink samples. a) interaction between low fiber to vessel ratio pulp and low, medium and high tack ink; b) interaction between medium fiber to vessel ratio pulp and low, medium and high tack ink and c) interaction between high fiber to vessel ratio pulp and low, medium and high tack ink

cess) during ink pigment adsorption to the pulp surface.

Interaction of fibers and vessel elements with offset printing inks

The enthalpy values in cal/g, foreseen for the endothermal phenomenon in the pulp and ink interaction, correspond to the sum of the evaporation of water molecules in the pulp substrate plus the ink solvent molecules. The actual values obtained by Differential Scanning Calorimetry (DSC) for this phenomenon and the difference found between foreseen and actual enthalpy for all samples are shown in Figure 8.

The enthalpy values obtained from ink pigment adhesion to the pulps ranged from 58.1 to 121.0 cal/g (Table 4). In accordance with the enthalpy values it can be inferred that this adhesion did not occur by covalent bonds, where energy of 4000 to 5000 cal/g is re-

Tabela 4. Valores de entalpia obtidos de DSC na interação das amostras de tintas com as amostras de polpa de baixa, média e alta relação fibra/vaso

Table 4. Enthalpy values obtained by DSC from the interaction of ink samples with low, medium and high fiber to vessel ratio pulp samples

| Relação fibra/vaso <i>Fiber to vessel ratio</i> | Entalpia, cal/g / <i>Enthalpy, cal/g</i> | | |
|--|--|--|---|
| | Tinta tack baixo <i>Low tack ink</i> | Tinta tack médio <i>Medium tack ink</i> | Tinta tack alto <i>High tack ink</i> |
| Baixa / <i>Low</i> | 113,1 | 101,7 | 121,0 |
| Média / <i>Medium</i> | 95,2 | 77,4 | 109,7 |
| Alta / <i>High</i> | 58,1 | 61,5 | 95,2 |

reu 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 das tintas através dos capilares das fibras.

Johansson *et al.* (1989) estudaram como as resinas alquílicas são retidas na superfície da celulose. Eles concluíram que as interações químicas podem ocorrer entre os grupos dos ácidos carboxílicos nas resinas alquílicas e os sítios reativos da superfície da celulose. A resina se ligará à superfície das fibras por um fenômeno exotérmico (ΔH : -9,4 kJ.mol⁻¹) determinado por interações intermoleculares, do tipo forças de van der Waals, e não por ligações químicas.

Podemos observar, na Tabela 4, que quanto menor a relação fibra/vaso maior será o teor de elementos de vasos presentes na fração, haverá tendência de aumento de energia liberada para adesão do pigmento ao substrato, para todas as amostras de tinta. Portanto, atribuímos que estas diferenças de entalpia entre as frações com maior teor de elementos de vasos e maior teor de fibras possam decorrer tanto da natureza química quanto física das amostras.

As análises de carboidratos na amostra de baixa relação fibra/vaso apresentaram maior conteúdo de xilanas (14,4%) e menor de glucanas (77,6%), enquanto que na amostra de alta relação fibra/vaso apresentaram menor conteúdo de xilanas (13,8%) e maior de glucanas (81,4%). Sabe-se que as xilanas são as principais hemiceluloses presentes nas folhosas. Estas apresentam, para cada 10 unidades de xilose, 7 unidades de grupos acetila e 1 a 2 unidades de ácido 4-0-metilglucurônico. A celulose, que é o principal carboidrato presente na madeira, denominado de glucanas, apresenta como grupos funcionais os grupos alcoólicos, hemiacetálicos e grupos carboxílicos.

Sabe-se que a reatividade das hemiceluloses é maior que a da celulose devido a diferenças químicas e físicas destes componentes. Quanto à característica química, as hemiceluloses apresentam um maior número de grupos funcionais, como acetila, carboxila e metoxila; e os seus monômeros são

quired, but probably by means of physical adsorption (hydrogen bonds, van der Waals forces, electrostatic attraction) and ink pigment molecule penetration through the fiber capillaries.

Johansson *et al.* (1989) have studied how the alkyd resins are retained on the cellulose surface. They concluded that the chemical interactions may occur between the carboxylic acid groups in the alkyd resins and the reactive cellulose surface sites. The resin will bind to the fiber surface by an exothermal phenomenon (ΔH : -9.4 kJ.mol⁻¹) determined by intermolecular interactions, such as van der Waals forces, and not by chemical bonds.

It can be observed in Table 5 that the lower the fiber to vessel ratio and consequently the higher the content of vessel elements present in the fraction, the clearer will be the tendency towards an increase in the released energy for pigment adhesion to the substrate, for all ink samples considered. Therefore, we assume that these enthalpy differences between the fractions with higher vessel element content and higher fiber content may be due both to the chemical and to the physical nature of the samples.

The analyses of carbohydrates in the low fiber to vessel ratio sample showed a higher xylan content (14.4%) and a lower glucan one (77.6%), while in the high fiber to vessel ratio sample they showed a lower xylan content (13.8%) and a higher glucan one (81.4%). It is known that xylans are the main hemicelluloses present in hardwood trees. The latter present for every 10 units of xylose, 7 units of acetyl groups and 1 to 2 units of 4-0-methyl glucuronic acid. The cellulose, which is the main carbohydrate present in the wood, called glucans, presents as functional groups the alcohol, hemiacetal and carboxyl groups.

It is known that the hemicellulose reactivity is higher than the cellulose one due to chemical and physical differences of these components. As far as the chemical

menos estáveis por apresentarem anéis de cinco carbonos, além de terem um menor peso molecular, o que leva a uma menor estabilidade da molécula. Quanto à característica física, apresentam-se em cadeias ramificadas e conseqüentemente amorfas, levando, assim, a uma maior acessibilidade ao interior de sua cadeia.

Desta maneira, podemos inferir que o maior teor de hemiceluloses presentes na amostra enriquecida por elementos de vasos possa ter aumentado a reatividade do substrato, já que apresentam maior número de possíveis sítios de reação, além de levarem a uma maior acessibilidade a estes grupos reativos pela presença das cadeias ramificadas. Ao contrário da amostra enriquecida de fibras (maior relação fibra/vaso) que apresentou maior teor de glucanas que, além de apresentarem cadeias mais cristalinas, possuem menor quantidade de sítios reativos para adesão do pigmento da tinta. Os elementos de vasos também apresentam uma característica anatômica muito distinta daquela das fibras, já que possuem um diâmetro muito maior. A forma mais comum à madeira de eucalipto é a popularmente chamada de “barril”, ou seja, células mais curtas e largas.

Os estudos de separação dos componentes não fibrosos em madeira de carvalho realizados por Klungness & Sanyer (1981) mostraram que a superfície específica dos elementos de vasos foi quase 50% maior do que a das fibras, e o volume específico duas vezes maior. Desta forma, a fração de baixa relação fibra/vaso, ou seja, a mais enriquecida de elementos de vasos, provavelmente liberou uma quantidade maior de energia na adesão do pigmento ao substrato (polpa) devido ao fato de possuir uma maior superfície específica comparada à das fibras. Assim, os elementos de vasos além de possuir uma estrutura química com maior quantidade de sítios reativos também sua área específica para uma possível interação será maior.

A energia liberada na adesão do pigmento ao substrato (polpa) foi maior para todas as amostras de polpas estudadas quando foi utilizada a tinta de tack alto (Tabela 4). Este fenômeno pode ser explicado pela quantidade de pigmento utilizado na formulação deste tipo de tinta. Com os resultados de perda de massa das tintas obtidos por TGA, observamos uma perda de massa superior no pico exotérmico, correspondente à degradação das resinas e dos pigmentos, para a tinta de tack alto. Isso leva a crer que na formulação da tinta de tack alto os pigmentos foram utilizados em maior quantidade, aumentando, assim, o número de partículas por área que aderiram ao substrato, liberando, portanto, maior energia.

CONCLUSÕES

Interações moleculares entre os componentes de tintas offset e polpa foram determinadas por análises térmicas de DSC e TGA. Estas análises demonstraram que na faixa de temperatura entre 25°C e 200°C ocorre evaporação do solven-

characteristic is concerned, the hemicelluloses present a higher number of functional groups, such as acetyl, carboxyl and methoxyl; and their monomers are less stable because they present five-carbon rings, besides having a lower molecular weight, which results in a lower molecule stability. As to the physical characteristic, they present branched and consequently amorphous chains, which results in a higher accessibility to the chain inside.

Therefore, it can be inferred that the higher hemicellulose content present in the sample enriched by vessel elements may have increased the substrate reactivity, since they present a higher number of possible reaction sites, besides leading to a higher accessibility to these reactive groups due to the presence of the branched chains, in contrast to the fiber enriched sample (higher fiber to vessel ratio), that showed a higher content of glucans, which, in addition to presenting more crystalline chains, have a lower amount of reactive sites for ink pigment adhesion. The vessel elements also present an anatomical characteristic which is very different from that of the fibers, since they have a much larger diameter than the latter. The most common eucalyptus wood shape is that popularly called “barrel”, consisting in shorter and wider cells.

The studies of non-fibrous component separation in oak wood, conducted by Klungness & Sanyer (1981), showed that the specific vessel element surface was almost 50% larger than that of the fibers, and the bulk twice as large. Thus, the low fiber to vessel ratio fraction, i.e., the more vessel element enriched one, probably released a higher amount of energy at the pigment adhesion to the substrate (pulp) due to the fact that it has a larger specific surface, compared to that of the fibers. Therefore, the vessel elements, besides having a chemical structure with a higher amount of reactive sites, also present a larger specific area for a possible interaction.

The energy released at the pigment adhesion to the substrate (pulp) was higher for all pulp samples studied when the high tack ink was used (Table 4). This phenomenon can be explained by the amount of pigment used in the formulation of this type of ink. Considering the loss of mass results of the inks, obtained by TGA, a higher loss of mass can be observed at the exothermal peak, corresponding to the resin and pigment degradation, for the high tack ink. And this leads one to believe that at the high tack ink formulation a higher amount of pigments was used, thus increasing the number of particles per area that adhered to the substrate, consequently releasing a higher energy.

CONCLUSIONS

Molecular interactions between the offset ink and pulp components were determined by thermal DSC and TGA analyses. These analyses demonstrated that in the tempera-

te, enquanto que acima de 300°C inicia-se a degradação de parte dos componentes da tinta. Desta forma, o assentamento da tinta será facilitado com o aumento da temperatura, desde que não ultrapasse os 300°C. Entretanto, análises termogravimétricas da polpa demonstram que sua estabilidade térmica ocorre apenas até à temperatura de 200°C, o que nos leva a sugerir esta temperatura como um patamar máximo de segurança para a impressão com estas tintas offset.

A adsorção do pigmento ao substrato (polpa) ocorre, exotermicamente, com valores de entalpia relacionados a interações físicas, tais como: ligações de hidrogênio, forças de van der Waals e atrações eletrostáticas, o que também foi observado por maior interação entre os pigmentos das tintas com os elementos de vasos. ▲

ture range of 25°C to 200°C there occurs solvent evaporation, while above 300°C a part of the ink components begins to degrade. Thus, the ink settling will be facilitated with the increase in temperature, provided that it does not exceed 300°C. However, thermogravimetric pulp analyses demonstrate that its thermal stability occurs just up to 200°C, which leads us to suggest this temperature as a maximum safety level for printing with these offset inks.

The pigment adsorption to the substrate (pulp) occurs exothermally with enthalpy values associated with physical interactions, such as hydrogen bonds, van der Waals forces and electrostatic attractions, and a greater interaction between the ink pigments and the vessel elements was also observed. ▲

REFERÊNCIAS / REFERENCES

1. 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.
2. DEVALLENCOURT, C.; SAITER, J. M.; CAPITAINE, D. - Characterization of recycled celluloses: thermogravimetry/Fourier transform infra-red coupling and thermogravimetry investigations. *Polymer Degradation and Stability*, v. 52, p.327-334. 1996.
3. 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.
4. 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.
5. 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.
6. 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.
7. 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.
8. LIU, Q.; LV, C.; YANG, Y.; HE, F.; LING, L. - Study on the pyrolysis of wood-derived rayon fiber by thermogravimetry–mass spectrometry. *Journal of Molecular Structure*, v. 733, p.193-202. 2004.
9. 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.
10. OHSAWA, J. - Vessel picking in printing papers. In: *TROPICAL WOOD PULP SYMPOSIUM*, 1988, Singapore. Proceedings. Singapore, 1988. p. 220-239