INFORMATIVO
Boletim de Tecnologia e Desenvolvimento de Embalagens
ITAL INSTITUTO DE TECNOLOGIA DE ALIMENTOS
ISSN 2175-5000
Vol. 27 – nº2
Abril | Maio | Junho | 2015

PENETRAÇÃO DE LÍQUIDOS EM SUPERFÍCIES CELULÓSICAS

Anna Lúcia Mourad
Pesquisadora da Área de Embalagens Celulósicas do CETEA

A molhagem das superfícies celulósicas é essencialmente um fenômeno de superfície e, embora a composição química do mesmo afete significativamente esta propriedade, a composição das camadas superficiais é determinante do processo de molhamento e de adesão das superfícies celulósicas. Entender os fenômenos envolvidos nestes processos auxilia no entendimento de problemas decorrentes nos processos de impressão e colagem.

Os líquidos molham e se espalham em uma superfície de um sólido se a energia livre total (S) for reduzida:

$$S = \gamma_S - \gamma_{LS} - \gamma_L$$

Ou seja, espalhamento irá ocorrer quando S for positivo e a energia livre total do sólido (γ_S) excede a do líquido (γ_L) mais a tensão interfacial entre o líquido e o sólido (γ_{SL}).

O espalhamento também pode ser descrito quando o trabalho de adesão do líquido e do sólido excede a coesão do líquido.

Uma vez que o espalhamento ocorre somente quando S é positivo, qualquer processo que reduza suficientemente a energia livre do sólido (γ_S) irá retardar ou evitar a molhagem e o espalhamento.

Como discutido previamente, a molhagem pode ser vista como um fenômeno de adesão interfacial entre um líquido e uma superfície sólida. Há dois processos básicos de interações intermoleculares que contribuem para a molhagem: dispersivo e ácido-base.

Forças dispersivas são atrações fracas entre os dipolos flutuantes que operam em faixa relativamente longa (acima de 100Å). Estas forças são conhecidas como forças de London-van der Waals ou Lifshitz-van der Waals. São interações apolares durante as quais o campo eletromagnético criado por flutuações randômicas no momento de dipolo, induzem a uma flutuação correspondente na vizinhança da molécula e atração através do limite de fase sólido/líquido. Em contraste, interações do tipo ácido-base envolvem sobreposição fixa das densidades elétricas ou troca de elétron doador/receptor entre duas moléculas nos lados opostos do limite de fases. Interações ácido-base são muito mais fortes que forças dispersivas, mas elas agem em faixas mais curtas (ao redor de 5 Å) e então requerem íntima conformação entre as superfícies do liquido e do sólido.

A molhagem é geralmente estudada em condições de equilíbrio e registrada como o ângulo de contato estático interfacial. Entretanto, sob pressão, líquidos que são forçados a contatar sólidos irão molhar e aderir mesmo que não ocorra molhagem em condições de equilíbrio, como nos processos de impressão industriais.

Quando celulose ou filmes contendo lignina absorvem umidade, suas superfícies progressivamente tornam-se mais polares aumentando a energia livre superficial da camada de água. Ao contrário, quando um surfactante é adicionado a água, ela torna-se menos polar reduzindo a energia superficial. Nestas duas situações ocorre molhagem e espalhamento. Além destas interações, o efeito da capilaridade é bastante importante, criando diferenças de pressão entre as extremidades e a região central, e resultando num efeito de penetração do líquido. O ângulo de contato com os poros das paredes é função não somente da química dispersiva ou ácido-base das superfícies, mas também da geometria da parede dos poros, que exercem efeito de sucção capilar. Assim, um líquido que apresente um ângulo de contacto maior do que 90° com um plano de filme de celulose pode ainda penetrar nos poros da superfície de uma rede de fibra de celulose, porque esses poros são geralmente convergentes. Se uma camada de líquido é colocada sobre a superfície de papel, a pressão exercida aumenta a velocidade de penetração capilar (Lyne, 2002).

Medida do ângulo de contato

A medida do ângulo de contato entre líquidos e superfícies de papel tem sido muito utilizada como indicação de molhabilidade. Como mostrado na Figura 1, o ângulo θ tende a aumentar em superfícies hidrofóbicas e diminuir em superfícies hidrofílicas. O ângulo de contato é tomado como sendo o ângulo interno entre a base e a tangente no ponto de contato entre o líquido e a superfície.

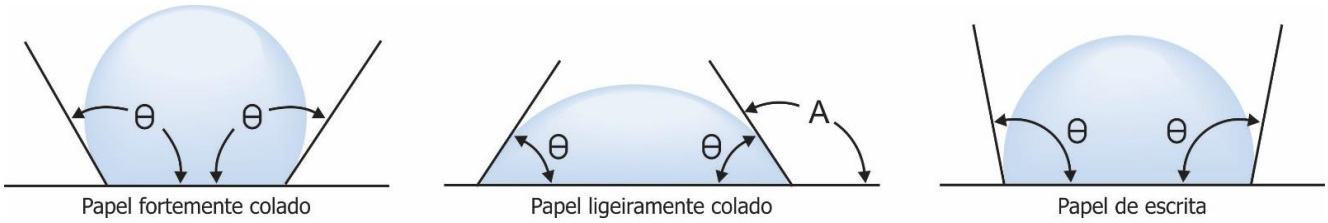

FIGURA 1. Ângulo de contato em uma seção de gota e uma superfície plana.

A seguir são feitas algumas considerações sobre os métodos estáticos e dinâmicos para a realização destas medidas.

Método estático

Na metodologia TAPPI T458 (2004), o ângulo de contato entre ar e o líquido colocado em uma superfície de papel é tomado como uma medida da resistência da superfície de papel de ser molhada pelo líquido. O ângulo inicial de contato é uma medida da qualidade de formar linhas retas (*rulingquality*) do papel. A taxa de mudança namolhabilidade do papel é considerada uma medida da qualidade de escrita do papel. O papel deve aceitar tinta (rulingquality) sem apresentar

ISSN 2175-5000
Vol. 27 – nº2
Abril | Maio | Junho | 2015

difusão (*writtingquality*). Este método considera que a taxa de absorção antes de 10 segundos após a aplicação da gota é suficientemente baixa e não afeta significativamente o ângulo de contato. Uma gota de tinta ou água é colocada sobre o papel. O ângulo de contato é monitorado e medido logo após a deposição da gota (5s) e após 60 segundos.

A taxa média de mudança de molhabilidade é calculada como:

$$R = \frac{\theta - \theta'}{55}$$

Onde:

R= taxa na qual o ângulo de molhagem muda

θ=ângulo de contato médio após 5 segundos

θ'=ângulo de contato médio após 60 segundos

Método dinâmico

Devido ao fato do ângulo de contato mudar ao longo do tempo, sistemas que sejam capazes de medir o ângulo de contato em intervalos de milissegundos podem ser úteis para entendimento das propriedades de impressão em escala próxima aos processos industriais. A metodologia prevista pela norma T 558 (2006) através do uso de instrumentos automatizados possibilita a medição de ângulos desde 0°até próximos a 180°.

A medida dos ângulos de contato através do método dinâmico possibilita o estudo das propriedades de absorção de papéis não revestidos, das características relativas de impressão e qualidade da escrita de papéis colados e não colados. Altas taxas de mudança de molhabilidade podem levar ao espalhamento de tintas. Por outro lado, papéis pouco colados ou com algum revestimento devem apresentar pequena mudança na sua molhabilidade ao longo do tempo. Papéis com alta colagem não devem apresentar mudanças na sua molhabilidade dentro de um intervalo mínimo de um teste típico.

Segundo LOUMAN (1991), papéis que tem um ângulo de contato entre 90 e 110° são mais adequados para o uso com tintas base água. Difusão pode ser esperada para ângulos de contato menores que 90°. Devido à grande variedade de superfícies revestidas de papel e composições de tintas, torna-se difícil estabelecer grandes generalizações. Por outro lado, o método da medida do ângulo de contato é um método interessante para se estudar interações específicas entre diferentes combinações de substratos e líquidos.

Além disso, medidas do ângulo de contato são usadas para determinar as características de impressão e colagem de tintas e adesivos específicos. Em tais situações, mede-se a energia de superfície livre do substrato e monitora-se os tipos de tratamento de superfície através da medida dos ângulos de contato. Desta forma, é possível otimizar as características de impressão e colagem.

As complexas interações entre um líquido e a superfície podem ser analisadas pela combinação de três processos: molhagem, absorção e adsorção. Molhagem é bem explicada com a gota sobre a superfície. Quando o volume permanece o mesmo, o diâmetro da base da gota aumentará e o ângulo de contato diminuirá com o tempo. Quando o volume de líquido é reduzido em função do tempo, o diâmetro da base é estudado. Quando este diâmetro permanece constante, tem-se

predominância da absorção. Quando a gota se espalha sobre a superfície (o diâmetro da base da gota aumenta) a interação baseia-se na adsorção.

Na metodologia Tappi T 558, a gota é liberada por uma micro seringa, com volume de de4,0 ± 0,1 µL, através de um tubo de teflon com diâmetro interno de 0,50 ± 0,05 mm e um diâmetro externo de 0,70 ± 0,05 mm. É possível utilizar-se gotas entre 0,2-20 ± 0,1 µL e também outras dimensões de tubos. Desvios do tamanho da gota e diâmetro dos tubos devem ser registrados.

O comportamento de molhagem ou sorção entre um líquido e um substrato em particular é dependente, ao menos em parte, da relação entre a energia livre superficial do líquido e a energia livre superficial do substrato. As relações teóricas destas energias são complexas e diferentes modelos matemáticos têm sido propostos para explicar adesão, molhabilidade e sorção, e não são discutidos neste artigo. Em vários casos, entretanto, o ângulo de contato de um líquido de tensão superficial, conhecido com substrato de interesse, é usado para entender ou prever resultados de uma aplicação particular de impressão, adesão ou sorção. Exemplos incluem a absorção de água ou outro líquido por uma estrutura absorvente (como um papel tissue ou toalha); a adesão entre uma tinta e um filme polimérico ou papel revestido ou não (como papéis de embalagem revestidos com vernizes ou filmes poliméricos); a adesão entre uma fita sensível à pressão e o seu papel base; a adesão de um filme a um substrato de papel em uma estrutura composta (como fralda ou laminado), a não molhagem ou não absorvência de um papel barreira.

É também importante entender que outras variáveis, como o tipo e a uniformidade da colagem, a rugosidade do substrato, a temperatura, afetam também os resultados destas medidas.

Para melhorar adesão, é necessário aumentar a energia superficial do substrato acima da do material a ser aplicado. O tratamento de superfície como o tratamento Corona (descarga elétrica de alta voltagem e frequência) melhora em geral a molhabilidade e a aderência.

REFERÊNCIAS

LYNE, M.B. Chapter 7. Wetting and the penetration of liquids into paper. In: Handbook of Physical Testing of Paper. Marcel Dekker, Inc. New York, 2002, p. 303-332.

LOUMAN, H. W., Mottling and Wettability, TAPPI Proceedings 1991 Coating Conference, pp. 505-519 (1991).

TAPPI TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. T 458 cm-04: Surface wettability of paper (angle of contact method), Atlanta, 2004, 7p.

TAPPI TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. T 558 om-06: Surface wettability and absorbency of sheeted materials using an automated contact angle tester, Atlanta, 2006, 11p.