

ATCPChile

CELULOSA Y PAPEL

ASOCIACION TECNICA DE LA CELULOSA Y EL PAPEL - CHILE

- Caracterización de la Superficie de Papeles de Impresión y Escritura con Encolado Superficial.

- Descripción Proyecto M360 Cartulinas CMPC Planta Maule.

- Optimización del Uso de Vapor en la Sección de Secado.

- Incrementos Importantes en Insumos Químicos para la Industria de Celulosa y Papel.

A T C P Chile

ASOCIACION TECNICA DE LA CELULOSA Y EL PAPEL

Isabel Moutinho,
Margarida Figueiredo,
Paulo Ferreira.
Departamento de Ingeniería
Química, Universidad de
Coimbra, Polo II, Pinhal
de Marrocos, 3030-290,
Coimbra, Portugal.

Caracterización de la Superficie de papeles de Impresión y Escritura con Encolado Superficial.

Resumen

La obtención de un buen desempeño en la impresión es uno de los principales indicadores de calidad de un papel. La importancia de las propiedades de la superficie del papel para un buen desempeño en la impresión, particularmente en lo que se refiere a los papeles finos de impresión y escritura, es actualmente reconocida y muy valorada en el medio industrial. Por lo anterior, todos los esfuerzos para una adecuada caracterización física y química de la superficie de papeles toman gran importancia. Este trabajo pretende ilustrar la aplicación de varias técnicas de caracterización superficial en papeles de impresión y escritura con y sin encolado superficial. Con este fin, de un conjunto de 30 muestras diferentes, fueron seleccionadas tres para ilustrar los resultados obtenidos por la aplicación de cada una de las técnicas seleccionadas. Para la caracterización física se utilizó SEM, AFM, porosimetría y perfilometría óptica, mientras que para la caracterización química, se recurrió a la medición de ángulos de contacto, IGC, ToF-SIMS y ESCA.

Introducción

La importancia de la superficie del papel, en particular a lo que dice respecto a los papeles de impresión y escritura, es un factor reconocidamente condicionante de la calidad final obtenida en la impresión, por lo que los tratamientos de la superficie del papel son una práctica común en la industria papelera. (Pruszynski 2003; Laleg 2004).

Los tratamientos de la superficie pueden ser de carácter físico, como en el caso del calandreado, y/o de naturaleza química, como sea el revestimiento y el encolado superficial. Respecto a la producción de papeles finos de impresión y escritura, la utilización de encolado superficial es muy común, teniendo como objetivo reducir el desprendimiento de material de la superficie y mejorar el desempeño en la impresión. Para el encolado superficial del papel se utiliza frecuentemente una formulación de almidón catiónico, lo que puede ser alterado por la adición de agentes sintéticos de encolado superficial (Rutar 2000; Keskitalo 2000; Moutinho 2007).

En este contexto, el análisis de las alteraciones producidas en la superficie del papel por la aplicación de encolado superficial es de extrema importancia, una vez que estas alteraciones se traducen en diferentes desempeños en la impresión. La superficie del papel puede ser analizada ya sea a nivel físico como a nivel químico, existiendo un sin número de técnicas de caracterización, cuya aplicación a este tipo de estudio puede ser probada (Donigian 1997; Shirazi 2003; Forsström 2003; Hladnik 2003).

La caracterización física de la superficie del papel se hace esencialmente por tres vías: imágenes, topografía y porosidad. Para la obtención de las imágenes, las técnicas disponibles van desde la microscopía óptica común hasta la microscopía electrónica de barrido (SEM), o la microscopía de fuerza atómica (AFM). La topografía de la superficie ha sido objeto de varios estudios y varias técnicas han sido desarrolladas para este fin, como los métodos basados en el paso del aire, como la perfilometría óptica, la microscopía confocal, o la microscopía de fuerza atómica. En lo que dice relación a la determinación de la porosidad, la técnica de intrusión de mercurio es todavía una de las más aceptadas, siendo que otras han sido desarrolladas sin mayor aplicación comprobada, tales como la simulación computacional basada en la absorción de líquido (Mešič 2004; Carceller 2004; Ajerschi 2004; Hamers 2005).

Respecto a las propiedades químicas de la superficie, las opciones de técnicas de caracterización son aún más amplias, siendo su aplicación muy dependiente de los objetivos de cada estudio en particular. Las técnicas espectroscópicas, tales como la espectroscopía de Raman, espectroscopía de masa, espectroscopía de infrarrojo (FTIR) o espectroscopía de rojo cercano (NIR), permiten la identificación de grupos funcionales, mientras que las técnicas de espectroscopía electrónica para análisis químico (ESCA) o la espectroscopía electrónica de dispersión (EDS), permiten la identificación de elementos. Por otro lado, la técnica de ToF-SIMS (*Time of Flight Secondary Ion mass Spectroscopy*), permite la identificación y mapeo ya sea de los elementos como de las fracciones de compuestos, mientras que la cromatografía gaseosa de fase invertida (IGC) y la medición de ángulos de contacto, permiten la evaluación de propiedades químicas como la energía de superficie o el carácter ácido - base (Dorris 1978; Brinen 1993; Santos 2001; Kleen 2003; Kangas 2004; Carvalho 2005; Fradim 2005a; Fardim 2005b; Hale 2007).

El objetivo de este estudio es ilustrar la aplicación de algunas de estas técnicas al estudio de la superficie de papeles finos de impresión y escritura, con y sin encolado superficial, en relación a sus propiedades físicas y químicas. Para este fin, de un conjunto de 30 muestras producidas, fueron

seleccionados grupos de tres para el estudio de cada una de las técnicas seleccionadas. Para la caracterización física se utilizó SEM, AFM, perfilometría óptica y porosimetría, mientras que para la caracterización química las técnicas seleccionadas fueron la medición de ángulos de contacto, IGC, ESCA y ToF-SIMS.

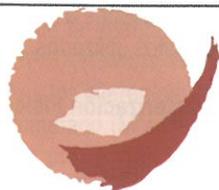
Materiales y Métodos

Encolado Superficial

El encolado superficial fue aplicado en laboratorio, sobre un papel base comercial, producido a base de pulpa Kraft de *Eucalyptus globulus*, sin ningún tratamiento superficial o calandreado (muestra RP). Para la aplicación del tratamiento superficial fue utilizado el equipo SVA-IR-B de Mathis, con 1 rollo de 0,15 mm y una velocidad de aplicación de 6 m/min. El proceso de secado ocurrió en 2 fases: primeramente utilizando un secador de infrarrojo, seguido del secado al aire. El monto total de encolado superficial fue de $3,5 \pm 0,3 \text{ g/m}^2$ y las muestras no fueron calandreadas después de la aplicación del tratamiento superficial (Moutinho 2007).

Los agentes de encolado superficial fueron seleccionados teniendo en cuenta su composición química, mientras que el almidón catiónico fue elegido inmediatamente antes del *size press* de la máquina de papel, de modo de incluir todos los aditivos normalmente utilizados, manteniendo de esta forma la proximidad con la práctica industrial.

En el cuadro 1 se presentan los compuestos utilizados en la preparación de las formulaciones de encolado superficial. Las formulaciones de encolado seleccionados para este trabajo se describen en el cuadro 2, mientras que en la cuadro 3 se presenta una representación esquemática utilizando el software ChemSketch, de los compuestos utilizados en la producción de las formulaciones.



HERA
Ecobio

Creamos valor para la
sociedad presente y futura



CITA

Centro integral de tratamiento y disposición
final de residuos industriales y urbanos

| Unidades

- Depósitos controlados
- Planta de estabilización / inertización
- Planta fisicoquímica
- Nave almacenamiento temporal
- Piscinas de riles
- Piscina de lixiviados
- Planta osmosis inversa
- Laboratorio especializado

| Servicios

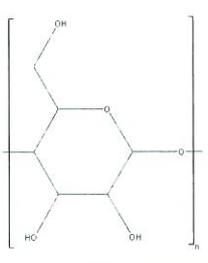
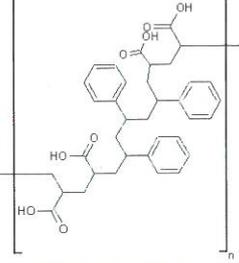
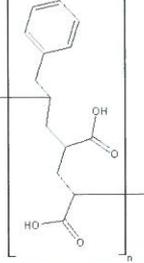
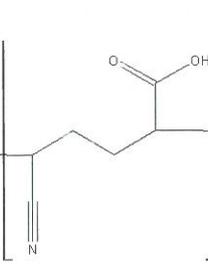
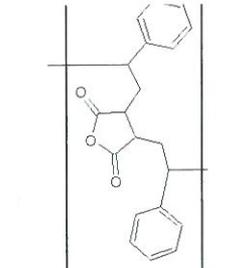
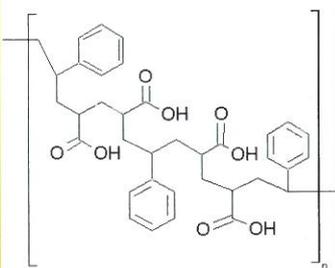
- Depósito controlado
- Proceso de macroencapsulado
- Proceso de estabilización de contaminantes inorgánicos
- Proceso de estabilización de contaminantes orgánicos
- Tratamiento de riles
- Transferencia para valorización

Referencia	Compuesto	Composición
St	Almidón catiónico colectado en la planta de papel	-----
S1	Co-estireno-acrilato	estireno : acrilato / 3 : 4
S2	Co-estireno-acrilato	estireno : acrilato / 1 : 2
S3	Co-acrilonitrilo-acrilato	acrilonitrilo-acrilato / 1 : 1
S4	Co-estireno-maleico anhídrido	estireno-maleico anhídrido / 2 : 1
S5	Co-estireno-acrilato	estireno : acrilato / 3 : 4

Cuadro 1: Compuestos utilizados en la preparación de las formulaciones de encolado.

Cuadro 2: Descripción de las formulaciones de encolado utilizadas en la producción de las muestras.

Muestra	Formulación (% p/p)	Muestra	Formulación (%p/p)	Muestra	Formulación (%p/p)
RP	sin tratamiento	StS2-10	90% Almidón catiónico / 10% S2	StS4-10	90% Almidón catiónico - 10% S4
St	100% Almidón catiónico	StS2-20	80% Almidón catiónico / 20% S2	StS4-20	80% Almidón catiónico - 20% S4
StS1-05	95% Almidón catiónico 5% S1	StS3-05	95% Almidón catiónico 5% S3	StS5-05	95% Almidón catiónico - 5% S5
StS1-10	90% Almidón catiónico 10% S1	StS3-10	90% Almidón catiónico 10% S3	StS5-10	90% Almidón catiónico - 10% S5
StS1-20	80% Almidón catiónico 20% S1	StS3-20	80% Almidón catiónico 20% S3	StS5-20	80% Almidón catiónico - 20% S5
StS2-05	95% Almidón catiónico 5% S2	StS4-05	95% Almidón catiónico 5% S4		

Compuesto	St	S1	S2
Representación Esquemática			
Compuesto	S3	S4	S5
Representación Esquemática			

Cuadro 3: Representación esquemática de las moléculas correspondientes a los compuestos utilizados.

■ Caracterización Física
- SEM

La Microscopía electrónica de barrido (SEM) permite la visualización de la superficie de las muestras. El microscopio JSM-5310 de Joel fue utilizado para obtener las imágenes de tres papeles con encolado superficial (muestras StS3-20, StS5-05 y StS5-20). Las muestras fueron previamente revestidas con oro, la intensidad del haz utilizado fue de 20K y fueron adquiridas imágenes con ampliaciones de 200 a 15.000x.

- AFM

Los análisis de AFM fueron realizados en un microscopio Nanoscope IIIa de Digital Instrumentos Inc, lo cual permite obtener imágenes de fase. El equipo fue operado en el modo intermitente, utilizandolo cantilever con 1 frecuencia de resonancia de 250-319 kHz. Áreas de 5 x 5 μm² (diez por muestra) fueron analizadas para tres muestras (RP, StS3-20 y StS5-20), habiéndose obtenido imágenes de topografía de la superficie y de contraste de fase, con una dimensión de 512 x 512 píxeles. Más allá de la observación de la superficie, los análisis de AFM permiten también calcular, con base en las imágenes obtenidas, varios parámetros topográficos (Esta función no será demostrada en este trabajo).

• Porosimetría

Para determinar la porosidad de las muestras se utilizó la técnica de intrusión de mercurio. Fueron analizadas las muestras (RP, StS4-05 y StS4-10) utilizando el equipo Poresizer 9320 de Micrometrics, con una presión máxima de 3.000 psia.

• Perfilometría

Los análisis de perfilometría óptica 3D se ilustran con tres de las muestras producidas (St, StS4-20 y StS1-20), utilizando el equipo AltiMet perfilómetro Atisurf 500 con el software PaperMap asociado. Para cada muestra fueron analizadas áreas de 4x4 mm², con una resolución de 2µm. Fueron determinados los parámetros topográficos (Cohen, n.d.; Stout, 1994): Media Aritmética de la Rugosidad (Sa, µm); media geométrica de rugosidad (Sq, µm); Diferencia de cota entre el pico más alto y el plano medio (Sp, µm); Diferencia de cota entre el plano medio y valle más profundo (Sv, µm); Skewness o 2º momento de la distribución de alturas (Ssk); Kurtosis o 3º momento de la distribución de alturas (Sku); *Developed interfacial ratio* (Sdr, %).

■ Caracterización Química

• Medición de Ángulos de Contacto

La medición de ángulos de contacto permite la determinación de la energía de superficie y respectivos componentes dispersivo y polar con base en ecuaciones de fácil utilización (Briggs 1989; Shen 2000; Chibowski 2003). Los fundamentos de esta técnica han sido objeto de muchos estudios y se encuentran bien descritos en la literatura (Briggs 1989; Gutierrez 1999; Neimo 1999; Chibowski 2002; Santos 2005; Moutinho 2007). En este estudio, las mediciones fueron efectuadas con el equipo OCA20 de DataPhysics utilizando el método de la gota sésil (Briggs 1989). La imagen del ángulo de contacto inicial es capturada utilizando una cámara CCD y el ángulo de contacto correspondiente es calculado después del ajuste matemático de una línea de contorno a la gota. Los cálculos de la energía de superficie fueron realizados de acuerdo a la teoría OWRK (Owens, Wendt, Rabel and Kaelble, Briggs 1989) utilizando cinco líquidos diferentes: agua, formamida, etilenglicoles, propilenglicoles y diiodometano (Moutinho 2007). Esta técnica se ilustra con tres de las muestras producidas (StS2-05, StS2-10 e StS2-20), siendo que para cada muestra, fajas de 2 hojas diferentes fueron utilizadas y por lo menos 10 gotas de cada líquido fueron utilizadas en los cálculos.

• IGC

La técnica de cromatografía gaseosa de fase invertida (IGC) es también reconocidamente muy poderosa y fiable para la caracterización de la superficie de sólidos, permitiendo la determinación del componente dispersivo de energía de la superficie, así como su variación con la temperatura y también la determinación del carácter ácido - base de la superficie. Los principios asociados a esta técnica, así como su

aplicabilidad al estudio de materiales celulósicos se encuentran bien documentados en la literatura (Cordeiro 1995; Liu 1998; Shen 2000; Santos 2001; Carvalho 2005; Santos 2005). Los análisis de IGC se ilustran con tres de las muestras producidas (StS3-05, StS3-10 e StS3-20), utilizando el cromatógrafo DANI GC 1000, equipado con un detector FID.

Para la determinación del componente dispersivo de energía de la superficie, fue realizada una serie de n-alcános (n-hexano, n-heptano, n-octano, n-nonano y n-decano), mientras que para la evaluación de las propiedades ácido-base, cinco *probes* polares fueron utilizados (triclorometano (CHCl₃, ácido), diclorometano (CH₂Cl₂, ácido), acetona (anfotérico), etilacetato (ETA, anfotérico) y tetrahidrofurano (THF, básico). El gas natural (83,7% de metano) fue utilizado para determinar el volumen de espacios muertos (Cordeiro 1995; Liu 1998; Carvalho 2005; Santos 2005).

• ESCA

Los análisis de espectrometría electrónica de análisis química (ESCA) fueron efectuados para las muestras RP, StS3-20 y StS5-20, con el espectrómetro de alta resolución AXIS 165, utilizando un haz de radiación de manocromática Al K α (12.5 kV, 8 mA). En tres locales diferentes de cada muestra fueron recolectados espectros de barrido en el rango de 0 a 1.100 eV (intervalos de 1 eV) y espectros de alta resolución (intervalos de 0,1 eV) de la región correspondiente al carbono C 1s. El área analizada fue de aproximadamente 1 mm² y a la profundidad de análisis de 2 a 10 nm. Las áreas correspondientes a las señales de los elementos carbono (200-300 eV), calcio (350 eV), nitrógeno (400 eV), oxígeno (500-600 eV) y sodio (1.000-1.100 eV) fueron integradas para permitir la cuantificación de estos elementos.

• ToF-SIMS

Los análisis de ToF-SIMS fueron efectuados para las muestras RP, StS3-20 y StS5-20, utilizando el equipo PHI TRIFT II con el software WinCandence asociado. Fueron obtenidos espectros de masas de alta resolución y en los modos positivo y negativo, utilizando un haz iónico de ⁶⁹Ga⁺ con 25 keV de intensidad, recorriendo un rango de masas de 2 a 2.000 m/z. Tres zonas con un área de 200 x 200 µm² fueron analizadas para cada muestra.

Resultados y Discusión

En la Figura 1 se presentan las imágenes de SEM de las muestras StS3-20, StS5-05 e StS5-20, con el objetivo de identificar diferencias entre los agentes de encolado adicionados al almidón catiónico y/o registrar el efecto de la adición de un agente de encolado en mayor cantidad. Observando la Figura 1 es posible concluir que la resolución de las imágenes de SEM no permite distinguir el encolado entre dos agentes diferentes (muestras StS3-20 y StS5-20) y tampoco el encolado entre muestras diferentes con el mismo agente en diferentes proporciones (muestras StS5-05 e StS5-20).

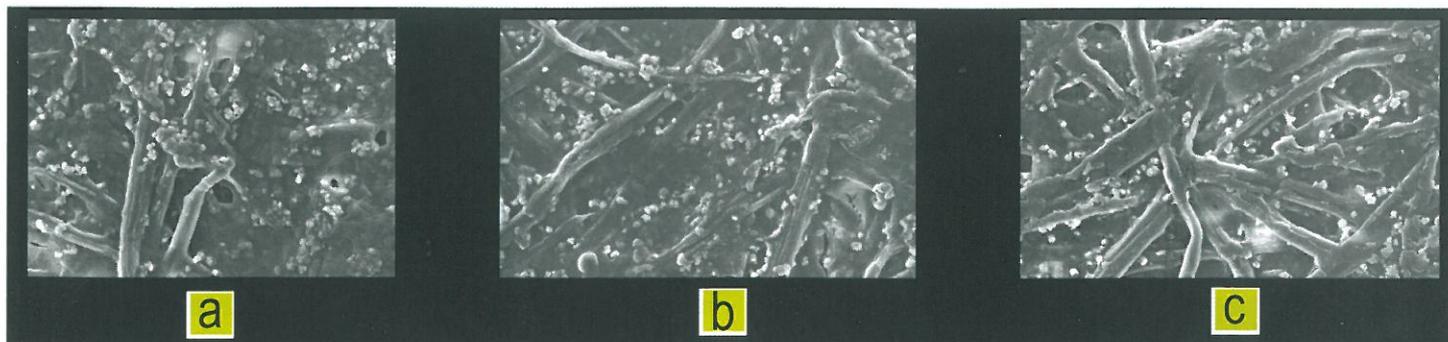


Figura 1: Imágenes de SEM de las muestras (a) StS3-20, (b) StS5-05 y (c) StS5-20, con una ampliación de 500x.

En la Figura 2 se presentan las imágenes topográficas (a), de contraste de fase (b) y de simulación 3D (c), obtenidas por AFM para las muestras RP, StS3-20 e StS5-20, con un área de de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$.

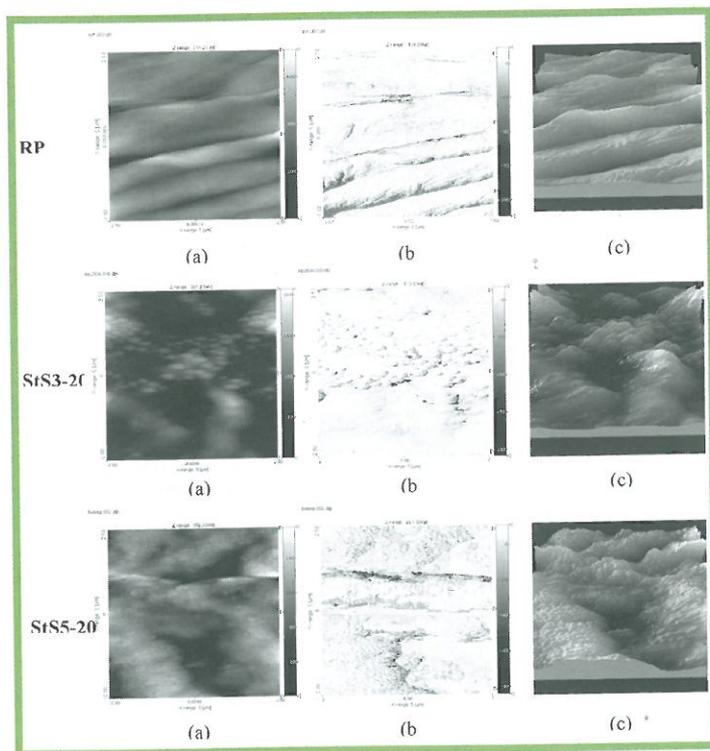


Figura 2: Imágenes topográficas (a), de contraste de fase (b) y de simulación 3D (c) para las muestras RP, StS3-20 y StS5-20 obtenidas por AFM.

Por la observación de la Figura 2 es posible verificar que las imágenes correspondientes a los contrastes de fase (b) son las que permiten una mejor resolución para la comparación de los papeles. Los contornos de las fibras son claramente visibles en la muestra RP (sin cualquier tratamiento superficial). En relación a las muestras con encolado superficial, es posible observar que éstas presentan una superficie con estructura granular, y es posible distinguir que entre los dos agentes de encolado utilizados, las partículas del compuesto co-estireno-acrilato (muestra StS5-20) son más pequeñas y redondeadas que las del compuesto co-acrilonitrilo-acrilato (muestra StS3-20), además de estar más uniformemente distribuidas en la superficie del papel.

Los resultados obtenidos por porosimetría de mercurio para las muestras RP, StS4-05 y StS4-10, presentados en el cuadro 4 demuestran que la aplicación del encolado superficial disminuye la porosidad del papel, siendo que, para el agente de encolado estudiado, el aumento de la cantidad provoca una mayor disminución de la porosidad. Esto se debe probablemente a la penetración del tratamiento de superficie en la matriz fibrosa del papel.

Cuadro 4: Valores de porosidad total obtenidos por porosimetría de mercurio.

Muestra	RP	StS4-05	StS4-10
Porosidad Total (%)	54,0	51,8	45,4

Las mediciones efectuadas por perfilometría óptica 3D en las muestras St, StS4-20 y StS1-20 permitieron la determinación de los parámetros topográficos presentados en el cuadro 5.

Cuadro 5: Parámetros topográficos 3D obtenidos para las diferentes muestras por perfilometría óptica.

Muestra	Sa (μm)	Sp (μm)	Sv (μm)	Sdr (%)
St	2,92	8,83	10,88	11,33
StS4-20	2,72	8,14	10,50	9,23
StS1-20	2,78	8,58	9,81	9,43

Sa – rugosidad media; Sp – altura del pico más alto; Sv – profundidad del valle más profundo; Sdr – área interfacial.

Por la observación de los valores presentados en el cuadro 5 es posible verificar que las tres muestras analizadas por esta técnica presentan propiedades topográficas semejantes en su superficie, siendo que la adición de cualquiera de los agentes de encolado estudiados al almidón, disminuye ligeramente la rugosidad de la superficie, en particular a lo que respecta al valor de Sdr, indicando que la adición de agentes sintéticos de encolado superficial al almidón catiónico disminuye las diferencias entre el área proyectada y el área real de la superficie de las muestras, tomando la superficie más homogénea en términos topográficos.

Como se ha referido anteriormente, la medición de ángulos de contacto permite determinar la energía libre de superficie de papeles y sus componentes dispersivo y polar. Estas propiedades son importantes en la medida que la polaridad de la superficie del papel afecta significativamente su comportamiento en la impresión, particularmente con tintas de base acuosa, como es el caso de la impresión *inkjet*. Los valores de energía de superficie y sus respectivos componentes obtenidos para las muestras StS2-05, StS2-10 y StS2-20 se presentan en el cuadro 6, con el objetivo de evaluar el efecto de la cantidad de agente de encolado adicionado. Para comprensión más fácil, los resultados se presentan también en forma gráfica en la Figura 3.

Cuadro 6: Energía de Superficie total y respectivos componentes dispersivo y polar, determinados a partir de la medición de ángulos de contacto.

Muestra	Energía de Superficie (mN/m)		
	Total σ_s	Comp. Dispersivo $\sigma_s d$	Componente Polar $\sigma_s p$
StS2-05	58,03 \pm 0,47	45,88 \pm 0,35	12,16 \pm 0,32
StS2-10	47,50 \pm 0,61	36,54 \pm 0,47	10,95 \pm 0,39
StS2-20	40,42 \pm 0,53	40,36 \pm 0,53	0,06 \pm 0,04

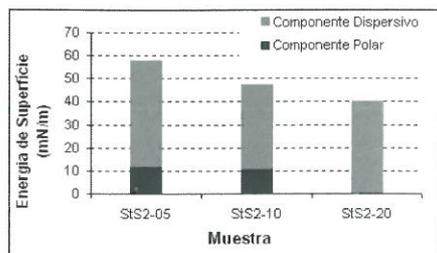


Figura 3: Representación gráfica de la energía de superficie y respectivos componentes dispersivo y polar para las muestras analizadas por ángulos de contacto.

A través del cuadro 6 y la Figura 4 es posible verificar que, para las tres muestras, el componente predominante de energía de superficie es el componente dispersivo. En relación al efecto de la cantidad del agente de encolado adicionado, se observa una disminución de la energía de superficie total y del componente polar a medida que la cantidad de agente de encolado aumenta, resultando en el desaparecimiento casi total de este componente con un 20% de incorporación. Este efecto es causado por la elevada hidrofobicidad del estireno presente en el copolímero utilizado. Por el IGC es posible no sólo determinar el componente dispersivo como también evaluar su variación con la temperatura (importante por ejemplo en la impresión a laser en que el papel es sometido a una elevada temperatura durante la impresión). La Figura 4 presenta los resultados obtenidos para el componente dispersivo de la energía de superficie a varias temperaturas de las muestras StS3-05, StS3-10 y StS3-20.

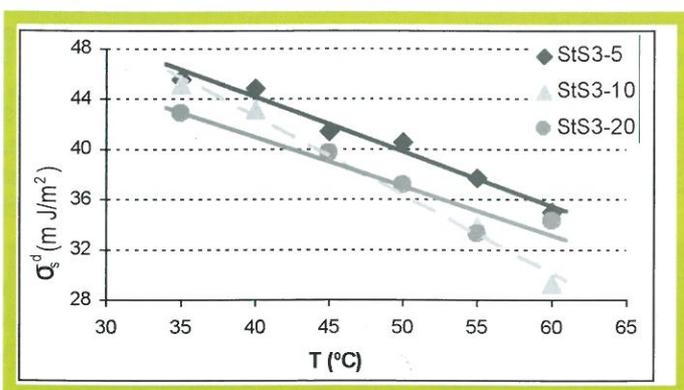


Figura 4: Influencia de la temperatura en el componente dispersivo de la energía de superficie (σ_s^d) de las diferentes muestras analizadas.

La Figura 4 muestra claramente una disminución del componente dispersivo de la energía de superficie (σ_s^d) con la temperatura, lo que se debe a la contribución de la entropía (Santos 2001). Las muestras StS3-05 presentan siempre los valores más elevados, lo que indica que la adición de agente de encolado sintético en mayor cantidad (muestras StS3-10 y StS3-20) disminuye la entropía del sistema, probablemente como consecuencia de una elevada masa molecular del copolímero.

Respecto a la variación con la temperatura (cuadro 7), los coeficiente de determinación obtenidos son elevados, lo que es un indicativo no sólo de la linealidad del efecto de la temperatura en el componente dispersivo de energía de superficie, como también de la calidad de la técnica utilizada, validando la utilización de las correlaciones obtenidas para la determinación de σ_s^d a otros niveles de temperatura (por ejemplo para permitir la comparación con los valores obtenidos a través de la medición de ángulos de contacto). El efecto del aumento de la cantidad de agente de encolado en el impacto de la temperatura (declive de las rectas) no es coherente para este agente de encolado, lo que puede ser el resultado

de una orientación molecular diferente del agente de encolado en la superficie cuando su cantidad se incrementa.

Cuadro 7: Correlaciones experimentales entre σ_s^d y la temperatura.

Muestra	Correlación experimental	r^2
StS3-05	$\sigma_{sd} = -0,43 T(^{\circ}C) + 61,37$	0,97
StS3-10	$\sigma_{sd} = -0,63 T(^{\circ}C) + 67,69$	0,99
StS3-20	$\sigma_{sd} = -0,40 T(^{\circ}C) + 57,23$	0,98

Por IGC es aún posible determinar el carácter ácido-base de la superficie de los papeles en términos de las constantes de Lewis Ka y Kb. Los resultados obtenidos para las muestras analizadas se encuentran representados en la Figura 5, donde es también posible comprobar los elevados valores obtenidos para los respectivos coeficientes de determinación (> 0,86).

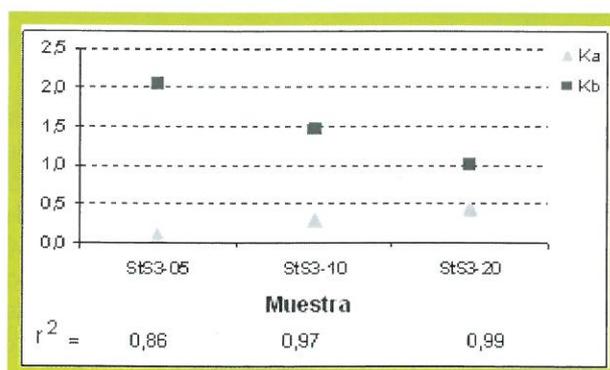


Figura 5: Valores de las constantes de acidez (Ka) e basicidad (Kb) de Lewis y correspondientes coeficientes de determinación, para las muestras analizadas por IGC.

En la Figura 5 es claramente visible que los valores de Kb son superiores a los de Ka para las tres muestras, probablemente debido a las grandes nubes electrónicas de los químicos utilizados, haciendo que estos donen más que acepten electrones. Respecto al efecto del aumento de la cantidad de agente sintético de encolado superficial el valor de Ka aumenta y el de Kb disminuye con la concentración, acercándose uno del otro para un 20% de incorporación. Una posible explicación para este hecho (aumento de Ka acompañado de la disminución de Kb) puede ser la orientación espacial de los diferentes grupos funcionales del co-acrilonitrilo-acrilato: para bajas concentraciones, el grupo carboxílico del monómero acrilato aparece orientado fuera en la superficie de la muestra; a medida que la concentración aumenta, las moléculas se sobreponen, quedando estos grupos funcionales orientados hacia los de la primera capa, o sea, para el interior, dejando los grupo nitrilo orientados para el exterior de las muestras, lo que provoca no sólo el aumento de Ka como también la disminución de Kb.

A través de los análisis de ESCA, fueron identificados los elementos presentes en la superficie de las muestras RP, StS3-20 y StS5-20, donde los espectros correspondientes para cada muestra se presentan en la Figura 6.

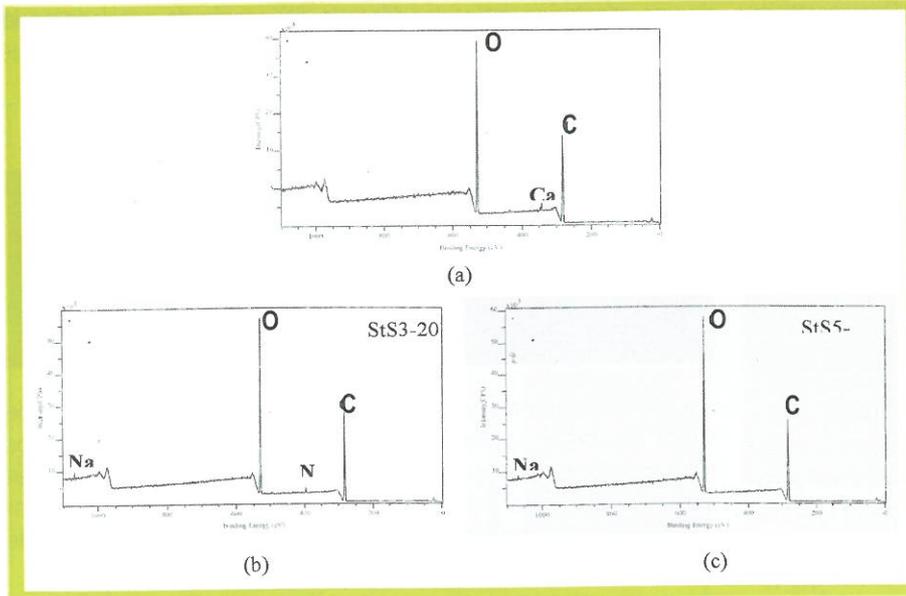


Figura 6: Espectros totales obtenidos por ESCA para las muestras (a)RP, (b) StS3-20 y (c) StS5-20.

Los picos correspondientes al carbono, oxígeno y sodio son fácilmente identificados en las tres muestras, mientras que el calcio es apenas visible en la superficie de la muestra RP y el nitrógeno en la superficie de la muestra StS3-20 debido a la adición del compuesto co-acrilonitrilo-acrilato. Los elementos más abundantes son claramente el carbono y el oxígeno (el hidrógeno también está presente pero no es detectable por ESCA). Para permitir la cuantificación de estos elementos en relación al total de elementos detectados en la superficie de cada muestra, se integró el área debajo de los picos correspondientes. Los resultados son presentados en la Figura 7, donde también se presenta la desviación de cada resultado, confirmando la reproducibilidad de los resultados obtenidos.

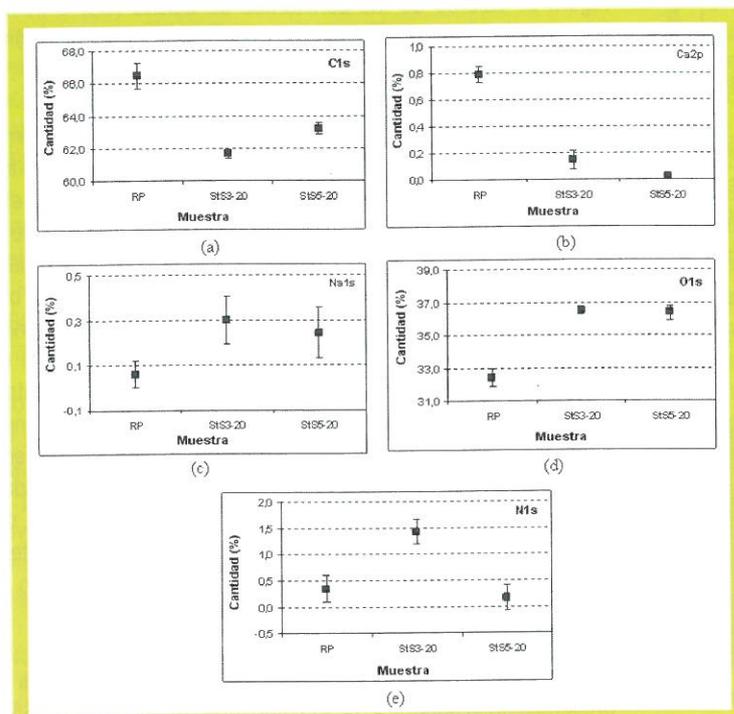


Figura 7: Cantidades relativas de cada elemento identificado por ESCA en cada una de las muestras (a) carbono; (b) calcio; (c) oxígeno; (d) sodio; (e) nitrógeno.

Las cantidades de carbono y calcio en la superficie de la muestra RP son más elevadas que las presentes en la superficie de los papeles con encolado superficial (Figura 7), mientras que lo contrario se verifica para los elementos oxígeno y sodio.

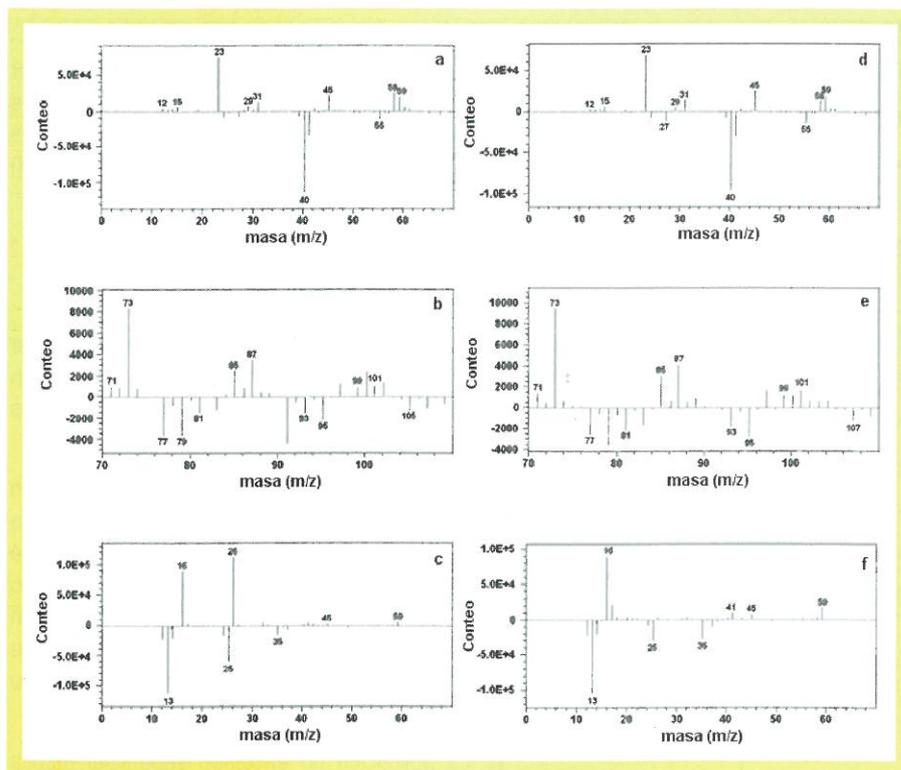
La mayor cantidad de calcio detectada en el papel sin ningún tratamiento es probablemente debido al carbonato de calcio precipitado, utilizado como relleno, el cual es encubierto casi en su totalidad después del encolado superficial. Este mismo efecto justifica la leve disminución de la cantidad de carbono y el aumento de oxígeno. El aumento de la cantidad de sodio en la superficie de los papeles con encolado superficial es debido a la existencia de sal (NaCl) en la suspensión de almidón catiónico proveída por la industria y utilizada en la preparación de las formulaciones.

Los análisis de ToF-SIMS fueron efectuados para el papel de referencia (RP) y para dos muestras de papel con encolado superficial, StS3-20 y StS5-20 (cuadro 2). Para intentar identificar los picos más significativos de los agentes de encolado utilizados, se efectuó la sustracción del espectro del papel base (RP) a los espectros de los papeles con encolado (Figura 8).

Los picos en la parte superior de cada uno de los gráficos corresponden a los papeles encolados, mientras que los que aparecen en la parte inferior de cada uno de los gráficos son característicos del papel base.

Las Figuras 8a (m/z 0 – 70, espectro de iones positivos), 8b (m/z 70 – 110, espectro de iones positivos) y 8c (m/z 0 – 70, espectro de iones negativos) muestran los resultados obtenidos para la muestra StS3-20, mientras que los espectros correspondientes a la muestra StS5-20 son presentados entre las Figuras 8d y 8f. Los picos más relevantes (picos más intensos entre todos los detectados para el almidón catiónico y para los agentes de encolado superficial) son presentados en el cuadro 8.

El sodio, el calcio, el almidón catiónico y el acrilato, fueron evaluados a partir de los espectros de masa positivos, mientras que el acrilonitrilo fue analizado utilizando el espectro de masa negativo.



Los espectros resultantes de la sustracción presentados en la Figura 8 muestran que las muestras tienen características químicas distintas. Las superficies de los papeles con encolado superficial se distinguen claramente de la superficie del papel de base, siendo también posible diferenciar entre si los dos papeles con encolado superficial, una vez que además de las características comunes resultantes del almidón catiónico y del monómero acrilato, presentan también picos distintos.

Figura 8: Espectros de ToF-SIMS obtenidos por la sustracción entre el papel StS3-20 y el papel RP (a-c) y por la sustracción entre el papel StS5-20 y el papel RP (d-f).

Cuadro 8: Identificación de los picos más importantes detectados por ToF-SIMS y de los compuestos correspondientes.

Picos de masa positivos (m/z)	Posible Origen
22,99	Na – Sal en las dos formulaciones
39,96	Ca – Papel Base
58,07	C3H8N – Almidón Catiónico
59,07	C3H9N – Almidón Catiónico
71,01	C3H3O2 – Acrilato (1 doble enlace)
73,03	C3H5O2 – Acrilato
85,03	C4H5O2 – Acrilato (1 doble enlace)
87,04	C4H7O2 – Acrilato
99,04	C5H7O2 – Acrilato (1 doble enlace)
101,06	C5H9O2 – Acrilato
Picos de masa negativos (m/z)	Posible Origen
26,00	CN – Acilonitrilo

Para permitir la determinación de la cantidad relativa de cada especie química identificada para cada muestra, las áreas bajo los picos identificados en el cuadro 8 fueron integradas utilizando los espectros originales. Los resultados, luego del agrupamiento de los picos de acuerdo a su origen, se presentan en la Figura 9, donde también es posible comprobar la buena reproducibilidad de los resultados.

La Figura 9 muestra que la superficie del papel de referencia (RP) contiene más calcio (pico a M/Z 40) que los dos papeles encolados, mientras que los papeles encolados tienen más sodio (pico a M/Z 23), almidón catiónico (pico a M/Z 58 y 59, Matsushita 2007) y acrilato (picos a M/Z 71, 73, 85, 87, 99 y 101) en sus superficies. Los espectros resultantes de la sustracción de los espectros negativos (Figuras 9c a 9f) evidencian la presencia de acrilomitrilo (pico M/Z

26) en la superficie de la muestra STS23-20, pero no en la superficie de la muestra STS3-20, pero no en la superficie de la muestra STS5-20. La Figura 9 permite aún verificar que existe más oxígeno (pico a M/Z 16) en la superficie de las muestras con encolado superficial.

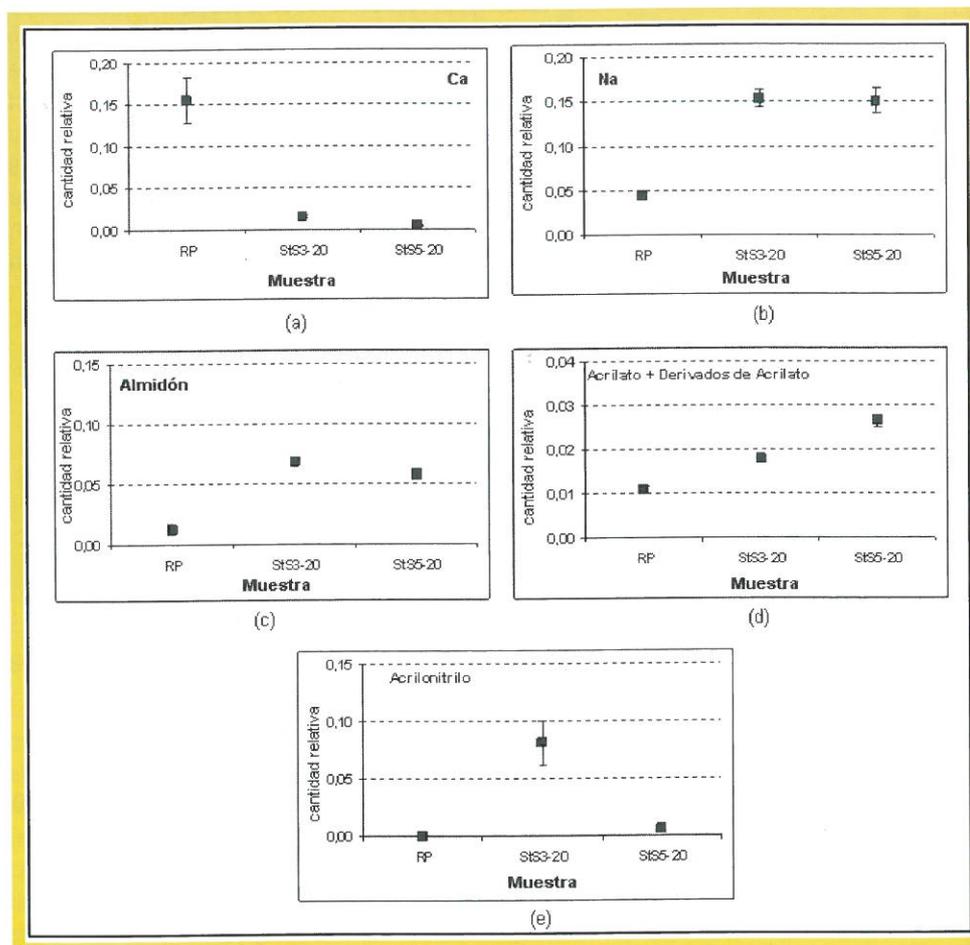


Figura 9: Cantidad relativa obtenida por ToF-SIMS de las especies más importantes detectadas en la superficie de varias muestras (a) calcio; (b) sodio; (c) almidón catiónico; (d) acrilato; (e) acrilonitrilo.

Conclusión

Los resultados presentados permiten comprobar la utilidad de las técnicas de caracterización presentadas para el estudio de papeles finos de impresión y escritura.

De los resultados presentados se pueden obtener conclusiones respecto al efecto de la aplicación de encolado superficial o al efecto de la utilización de diferentes agentes de encolado en combinación con el almidón catiónico, o aún en relación al efecto del aumento del porcentaje de incorporación del agente de encolado sintético en la formulación.

La aplicación de encolado superficial resulta en la formulación de una película sobre las fibras existentes en el papel base y reduce la porosidad. La combinación de agentes sintéticos de encolado superficial con el almidón catiónico disminuye la rugosidad del papel.

A través de la medición de ángulos de contacto fue posible verificar que el componente predominante en la energía de superficie del papel es el dispersivo, siendo que el aumento del porcentaje de agente de encolado superficial adicionado (para los compuestos estudiados) provoca la reducción ya sea de la energía de superficie total como también de su componente polar. Los resultados de IGC mostraron que el componente dispersivo de energía de superficie disminuye con el aumento de la temperatura y presenta valores más reducidos cuando se incrementa la cantidad de agente de encolado. Por IGC aún fue observado que el carácter básico de la superficie del papel es superior al carácter ácido, siendo que el aumento de la cantidad de agente de encolado puede acercar estos valores, dependiendo de la orientación molecular del agente de encolado utilizado.

Los elementos presentes en la superficie del papel pueden ser identificados por ESCA, permitiendo detectar la presencia de los compuestos utilizados en el encolado superficial. La utilización de ToF-SIMS permite identificar y cuantificar no sólo los elementos como también los compuestos presentes en la superficie de las muestras, siendo posible detectar la presencia de los compuestos utilizados y comparar la penetración de diferentes agentes de encolado entre sí.

Bibliografía

- Ajerschi, M., Poirier, N., Pikulik, I. (2004); Colagem superficial sem prensa de colagem – Resultados de máquina de papel piloto; O Papel/ Paprican; 47-58.
- Briggs, D., Rance, D.G., Briscoe, B.J. (1989); Surface properties; In Booth, C., Price, C. (book eds.); Polymer characterization; In Allen, G, Bevington, J.C. (series eds.); Comprehensive Polymer Science - The Synthesis, Characterization, Reactions & Applications of Polymers; Pergamon Press; Oxford; 707-732.
- Brinen, J. S. (1993); The observation and distribution of organic additives on paper surfaces using surface spectroscopic techniques; Nordic Pulp and Paper Research Journal; (1); 123-129.
- Carceller, R., Juppo, A. (2004); New surface size composition changes paper surface properties for improving ink jet printability of copy paper; Paperi ja Puu – Paper and Timber; 86(3); 161-163.
- Carvalho, M. G. (2005); Surface energy analysis by using contact angle measurements; Seminário; Universidad de Misiones; Argentina; Setembro.

- Chibowski, E., Perea-Carpio, R. (2002); problems of contact angle and solid surface free energy determination; *Advances in Colloid and Interface science*; 98; 245-264.
- Chibowski, E. (2003); Surface free energy of a solid from contact angle hysteresis; *Advances in Colloid and Interface Science*; 103; 149-172.
- Cohen, D. K. (n.d.); *Glossary of Surface Texture Parameters*; Michigan Metrology.
- Cordeiro, N., Neto, C. P., Gandini, A., Belgacem, M. N. (1995); Characterization of the cork surface by inverse gas chromatography; *Journal of colloid and interface science*; 174; 246-249.
- Donigian, D. W., Ishley, J. N., Wise, K. J. (1997); Coating pore structure and offset printed gloss; *Tappi Journal*; 80(5); 163-172.
- Dorris, G. M.; Gray, D. (1978); The surface analysis of paper and wood fibres by ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis) Application to cellulose and lignin; *Cellulose Chemistry and Technology*; 12; 9-23.
- Fardim, P., Hombom, B. (2005a); Origin and surface distribution of anionic groups in different papermaking fibers; *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*; 252; 237-242.
- Fardim, P., Holmbom, B. (2005b); ToF-SIMS imaging: a valuable chemical microscopy technique for paper and paper coatings; *Applied Surface Science*; 249; 393-407.
- Forsström, U.; Fagerholm, K.; Saharenen (2003); The role of base paper porosity in MSP coating. *Paperi ja Puu – Paper and Timber*; 85(8); 454-459.
- Gutierrez, M. C., Rubio, J., Rubio, F., Oteo, J. L. (1999); Inverse gas Chromatography: a new approach to the estimation of specific interaction; *Journal of Chromatography A*; 845; 53-66.
- Hale, P. S., Kappen, P., Prissanaroon, W., Brack, N., Pigram, P. J., Liesegang, J. (2007); Minimizing silicone transfer during micro-contact printing; *Applied Surface Science*; 253; 3746-3750.
- Hamers, C., others (2005); Curtain coating for graphic; *Pulp & Paper International*; July 2005; vol 47; 36-37.
- Hladnik, A. (2003); Ink-jet printing and image analysis; *Seminário, Universidade da Beira Interior*; Covilhã.
- Kangas, H., Kleen, M. (2004); Surface chemical and morphological properties of mechanical pulp fines; *Nordic Pulp and Paper Research Journal*; 19(2); 191-199.
- Keskitalo, I. (2000); The penetration of water-based inks into laboratory sheets made from bleached eucalipt kraft pulp; Master's Thesis; Luleå Tekniska Universitet; Sweden.
- Kleen, M.; Kangas, H.; Laine, C. (2003); Chemical characterization of mechanical pulp fines and fiber surface layers; *Nordic Pulp and Paper Research Journal*; 18(4); 361-368.
- Laleg, M. (2004); Colagem superficial com quitosana e com misturas de quitosana e amidos; *O Papel/Paprican*, 33-45.
- Lertsutthiwong, P., Nazhad, M. M., Chandkrachang, S., Stevens, W. F. (2004); Chitosan as a surface sizing agent for offset printing paper; *Appita Journal*; 57(4); 274-280.
- Matsushita, Y., Sekiguchi T., Saito, K., Kato, T., Imai, T., Fukushima, K (2007); The characteristic fragment ions and visualization of cationic starches on pulp fiber usinf ToF-SIMS; *Surf. Interface Anal.* 39: 501-505.
- Mešic, B., Järnström, L., Hjärthag, C., Lestelius, M. (2004); Effects of application temperature in paper surface sizing with temperature-responsive starch on water repellency and flexographic printability; *Appita Journal*; 57(4); 281-285 & 298.
- Moutinho, I. M. T., Ferreira, P. J. T., Figueiredo, M. M. L. (2007); Impact of surface sizing on inkjet printing quality; *Ind. Eng. Chem. Res.*; 46 / (19); 6183-6188.
- Neimo, L. (1999); in *Paper making Science and Technology Book 4* (Gullichsen J., Paulapuro H., Ed), Fapet Oy, Helsinki; p. 151.
- Pruszynski, P. (2003); Recent developments in papermaking chemicals; *WWP Keynote lectures*; 82-90.
- Rutar, V.; Hladnik, A. (2000); Penetration tests and influence of paper sheet structure on its sorption ability; Presented at the COST Action E11 Workshop; Grenoble.
- Santos, J. M., Ribeiro, M. R., Portela, M. F., Borbada, J. M. (2001); Improved adhesion of polyethylene by copolymerisation of ethylene with polar monomers; *Chemical Engineering Science*; 56; 4191-4196.
- Shen, W., Filonanko, Y., Truong, Y., Parker, I. H., Brack, N., Pigram, P., Liesegang, J. (2000); Contact angle measurement and surface energetics of sized and unsized paper; *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*; 173; 117-126.
- Shirazi, M., Esmail, N., Garnier, G., van de Ven, T. G. M. (2003); Starch penetration into paper in a size press; *Proc. 5th International Paper and Coating Symposium*; Montreal; Canada.
- Stout, K.J., Sullivan, P.J., Dong, W.P., Mainsah, E., Luo, N., Mathia, T., Zahouani, H. (1994); The development of methods for the characterization of roughness on three dimension; Publication no. EUR 15178 EN of the Commission of the European Communities; Luxembourg.