



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
FACULDADE DE ARQUITETURA E ESCOLA DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM DESIGN**

Dissertação de mestrado

**INSERÇÃO DE MICROCÁPSULAS NO PROCESSO DE IMPRESSÃO  
A JATO DE TINTA LÍQUIDA POR SISTEMA TERMOELÉTRICO**

Rodolfo Rolim Dalla Costa

Porto Alegre

2013



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
FACULDADE DE ARQUITETURA E ESCOLA DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM DESIGN**

Rodolfo Rolim Dalla Costa

**INSERÇÃO DE MICROCÁPSULAS NO PROCESSO DE IMPRESSÃO  
A JATO DE TINTA LÍQUIDA POR SISTEMA TERMOELÉTRICO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Design da Universidade Federal do Rio Grande do Sul para a obtenção do Grau de Mestre em Design.

Orientadora: Prof. Dr. Liane Roldo

Porto Alegre

2013

Rolim Dalla Costa, Rodolfo  
Inserção de microcápsulas no processo de impressão  
a jato de tinta líquida por sistema termoelétrico /  
Rodolfo Rolim Dalla Costa. -- 2013.  
147 f.

Orientadora: Liane Roldo.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do  
Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de  
Pós-Graduação em Design, Porto Alegre, BR-RS, 2013.

1. Microcápsulas. 2. Jato de tinta. 3. Cartucho  
termoelétrico . 4. Impressão. 5. Design. I. Roldo,  
Liane, orient. II. Título.

Rodolfo Rolim Dalla Costa

**INSERÇÃO DE MICROCÁPSULAS NO PROCESSO DE IMPRESSÃO  
A JATO DE TINTA LÍQUIDA POR SISTEMA TERMOELÉTRICO**

Essa Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre em Design e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Design da UFRGS.

Prof. Dr. Fábio Gonçalves Teixeira  
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Design da UFRGS

**Banca Examinadora:**

Prof. Dr. Liane Roldo  
Orientadora  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS

Prof. Dr. Tatiana Louise Avila de Campos Rocha  
Universidade do Vale do Rio dos Sinos - UNISINOS

Prof. Dr. Alvaro Meneguzzi  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS

Prof. Dr. Luis Henrique Alves Cândido  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS



O designer se aventura pelos múltiplos caminhos providos pelas engenharias. E o científico não perde seu valor por ser preenchido e colorido.

*“Pois o que eu odiava mais profundamente e maldizia mais, era aquela satisfação, aquela saúde, aquela comodidade, esse otimismo bem cuidado dos cidadãos, essa educação adiposa e saudável do medíocre, do normal, do acomodado.”*

Hermann Hesse em ‘O lobo da estepe’

*“Come away, O human child!  
To the waters and the wild  
With a faery, hand in hand,  
For the world's more full of weeping than you can understand.”*

William Butler Yeats em ‘The Stolen Child’

Para Mel e Henry

## AGRADECIMENTOS

Durante alguns momentos, no texto desse trabalho, fiz uso de palavras emotivas cujas quais a academia não assimila com graça. Meu texto, muitas vezes jornalístico, advém de um caráter dramático que sem sombra de dúvidas herdei de meus pais. Minha orientadora, Prof. Dr. Liane Roldo, corrigindo esses escorregões emotivos, sempre fez uso da seguinte ideia: “seja mais técnico no teu texto científico e deixe a emoção para os agradecimentos”. Sendo assim amigos, é hora de externar todo o acúmulo de anseios que deixei de colocar nas palavras dessa produção, pois finalmente estou aqui.

Leda Odete Rolim Dalla Costa, minha mãe, e Geremias Conceição Dalla Costa, meu pai, qual das minhas jornadas, idas e vindas, os deixou com os cabelos mais brancos? É, o mestrado nos distanciou pela primeira vez, o filho saiu de casa, ganhou asas e foi-se embora, somar novas partes à sua alma, construir seu conhecimento, afinar sua percepção e por que não, amar. Mãe, você sempre teve razão: “o Rodolfo tem que ser diferente de todo mundo”. Cada vez que penso nisso me orgulho mais ainda das minhas escolhas, sejam elas sofridas tanto pra vocês quanto pra mim, “eu prefiro ser essa metamorfose ambulante”. Quero muito que saibam que eu não sei quanto ainda há, mas já houve o suficiente para que eu me sentisse infinitamente vivo. Obrigado pelos telefonemas carentes de todos os instantes. Obrigado por terem me dado a parte de vocês que me torna o que sou. “Tu deviens responsable pour toujours de ce que tu as apprivoisé.”

Prof. Dr. Liane Roldo, Liane, poderia eu não encher meus olhos de lágrimas ao falar de ti? O que é esse sentimento que por vezes nos une pelo olhar? Tivemos nossos momentos de orientando e orientadora e também os tão bons e loucos de mãe e filho. Onde estavam nossas consciências antes disso tudo? Já havíamos nos conhecido? Obrigado pelo carinho, pelas puxadas de orelha, pela gaveta no teu arquivo e é claro, por esse trabalho. “O corpo existe tão somente para que o Espírito se manifeste.”

Prof. Dr. Tatiana Louise Avila de Campos Rocha, integrante da minha banca avaliadora e amiga, obrigado pelo carinho, por ter me mostrado a porta para esse projeto e por ser essa pessoa que espalha alegria por onde passa.

Prof. Dr. Alvaro Meneguzzi, obrigado por aceitar avaliar esse estudo e pelo interesse refinado sobre essa pesquisa quando ainda nem estava sob a ótica do seu julgamento.

Prof. Dr. Luis Henrique Alves Cândido, também membro da minha comissão avaliadora e amigo, obrigado pelos ensinamentos, por acreditar em mim e pelo chimarrão.

Prof. Dr. Wilson Kindlein Junior, a primeira vez que vi o senhor falando, pensei: “nossa ele é como um Albus Dumbledore”. Mantenho meu pensamento sobre o senhor e esse personagem que tanto me fascina até hoje. Obrigado pela oportunidade de estar no LdSM, aprender a pesquisar e conhecer as pessoas incríveis que conheci. Obrigado por ter me escolhido e me entregado para minha orientadora.

Prof. Dr. Lauren da Cunha Duarte, só estar perto de ti já me torna mais inteligente, obrigado pelo Ferrero Rocher e é claro pelos nossos momentos “astronauta”.

Prof. Dr. Fabio Silva Pinto, obrigado pela amizade, pelas dicas tão valiosas e pelos dias de praia.

À Lara Elena Sobreira Gomes, técnica do LdSM e amiga que me ajudou em tantas situações, meu eterno agradecimento.

À Leticia Lucca, não só por todo o auxílio que me deste nos testes de viscosidade, mas por ser essa pessoa tão entusiasmada e solícita, obrigado por ter feito eu me sentir tão à vontade no LDG.

Camila Escobar, o final desse trabalho foi possível graças à tua pesquisa, obrigado pela amizade e por toda ajuda.

Eloisa Almeida, obrigado pela amizade, pelas nossas conversas, por ser essa pessoa tão amiga e é claro, por cuidar do nosso Programa com tanto carinho.

Patrícia Cavalcante Justino, obrigado pelo apoio nas análises de granulometria.

Anna Stolf (pelos dias de frutas), Bruna Avila (pelas noites de risos), Carolina Bustos (pela fé) , Cristine Raseira (por me pegar no colo e me cantar uma canção), Elisa Beretta (por dançar comigo), Karen Rodrigues (por me colocar um anel no dedo), Lúcia Vidales (por uma TV vermelha), Mariana Cidade (pelos cachinhos dourados), Mariana Piccoli (pelo teu jeito), Mariana Pohlmann (por ser louca e a melhor formatadora do mundo), Maurício Manjabosco (pelas paetês), Silvia Trein Heimfarth Dapper (pela sopa de ervilha), Tatiana Lago (pelos abraços) e meu querido irmão

Wagner Sores Rossi (por ser uma das melhores pessoas do mundo), obrigado por terem entrado na minha vida, pelo carinho, companheirismo, coleguismo e pela troca de conhecimentos.

Andrei Valins (pelas tesouras voadoras e madrugadas de cantorias), Barbara Santarossa (pelas histórias e comprometimento), Cecília Pelisoli Gafforelli (pela espontaneidade), Jéssica Pereira Oliveira Lima (pela similaridade dos nossos gênios), Martin Witzke Rheinheimer (pelos abraços, pela disposição, pela transparência e por ser o bom samaritano do café), Natália de Oliveira Ramos (pelo entusiasmo), Sidnei Luiz Pedrotti Júnior (pelos esclarecimentos), Viviane Pestano (pelo colo e simpatia), ICs, ITs e amigos, alguns muito amigos, que me auxiliaram tão prestativamente durante esse trabalho, meus sinceros agradecimentos.

Diego Zequin Pessini, muito obrigado pela paciência e compreensão. Obrigado por segurar as pontas quando eu não soube agir como tu esperava. Esse trabalho possui parte da tua essência tanto quanto da minha. "You and I could paint the sky together, as the world goes by we'll go on forever, look into my eyes. Eyes are the windows to the soul, look into my eyes. Oh you will know, there is no surprise, eyes, because love is plain to see, look into my eyes."

Obrigado ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME), ao Laboratório de Caracterização de Materiais Cerâmicos (LACER), Laboratório de Desenvolvimento Galênico (LDG) e ao Laboratório de Design e Seleção de Materiais (LdSM), todos pertencentes à Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), à quem também agradeço, por permitirem que essa pesquisa se concretizasse.

Meus agradecimentos à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul - FAPERGS, pelo auxílio durante o mestrado.

## RESUMO

Esse trabalho discute a viabilidade de utilização de impressoras domésticas a jato de tinta líquida por sistema termoeletrico para a inserção de microcápsulas em papel. O procedimento experimental, em etapas, consistiu inicialmente da desmontagem do cartucho termoeletrico e da análise por microscopia óptica e estereo microscopia. A síntese das microcápsulas poliméricas e cerâmicas ocorreu via polimerização por miniemulsão e sol-gel, respectivamente. A caracterização das partículas foi realizada via microscopia eletrônica de varredura - MEV, espectroscopia por energia dispersiva - EDS, granulometria e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier - FT-IR. As microcápsulas misturadas em tinta, água deionizada e etanol 99,8% através de agitador magnético e sonda ultrassônica foram analisadas por MEV. As tintas puras e as diferentes misturas, com quantidades específicas de tinta e cápsulas, foram submetidas a testes de densidade relativa, viscosidade, granulometria e FT-IR. Já a caracterização dos papéis deu-se por MEV e EDS. Finalizando o procedimento, a impressão da tinta contendo microcápsulas foi avaliada por MEV e FT-IR. Os resultados demonstraram que as dimensões das partículas estão diretamente relacionadas com o desempenho da impressão. O uso de partículas menores, com tamanho médio de 250 nm, mostrou-se eficiente, posto que a dimensão dos pigmentos em tintas a jato está entre 100 e 200 nm e os orifícios no cabeçote dos cartuchos termoeletricos testados possuem aproximadamente 13,5 µm. Dessa forma, o design de produto pode se beneficiar da aplicação de microcápsulas, com dimensões controladas, pelo processo de impressão termoeletrico em materiais fibrosos, porosos ou ociosos.

**Palavras-chave:** microcápsulas, jato de tinta, cartucho termoeletrico, impressão, design.

## ABSTRACT

*This research discusses the use viability of domestic inkjet liquid printers for thermoelectric system to insert microcapsules in paper. The experimental procedure, in stages, consisted firstly at the disassembly of the thermoelectric cartridge and analysis by optical and stereo microscopy. The polymeric and ceramic microcapsules synthesis occurred by miniemulsion polymerization and sol-gel reaction, respectively. The characterization of the particles was performed by scanning electron microscopy - SEM, energy dispersive system - EDS, granulometry and Fourier transform infrared spectroscopy - FT-IR. The microcapsules blended into paint, deionized water and 99.8% ethanol by ultrasonic probe and magnetic stirrer were analyzed by SEM. The pure inks and the different mixtures with specific amounts of ink and capsules were subjected to relative density, viscosity, granulometry and FT-IR tests. Concomitant, the characterization of the papers was performed by SEM and EDS. As a last stage of the experimental procedure, the impression with ink containing microcapsules was assessed by SEM and FT-IR. The results showed that the particle sizes are directly related to the printing performance. The use of smaller particles with an average size of 250 nm was efficient, since the size of the pigments in ink-jet is between 100 and 200 nm and the holes in the head of the thermoelectric cartridges. The holes are 13.5  $\mu\text{m}$ . Therefore, the product design can take advantage of the application of microcapsules, with controlled dimensions, by thermoelectric printing process, in fibrous, porous or hollow materials.*

**Keywords:** *microcapsules, inkjet, thermoelectric cartridge, print, design.*

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Bisão ferido, pintura feita entre 15.000 e 10.000 a.C. nas cavernas de Altamira na Espanha. ....	26
Figura 2 - Prensa de Gutenberg.....	28
Figura 3 - Gravador a sifão.....	30
Figura 4 - Elemento da cabeça de impressão de uma impressora Canon®. ....	32
Figura 5 - Esquema ilustrativo mostrando o carro de impressão de uma impressora HP Photosmart C4480. ....	33
Figura 6 - Ilustração para três configurações dos bicos de impressão.....	34
Figura 7 - Esquema representando uma placa de bicos da Canon®.....	35
Figura 8 - Sequência de ilustrações mostrando o funcionamento de um orifício de saída de tinta Canon® após a aplicação de calor. ....	35
Figura 9 - Cores ciano, magenta, amarela e preta (CMYK) representando uma retícula ampliada. ....	36
Figura 10 - Sentidos de atração das moléculas em um fluído.....	40
Figura 11 - Ilustração do viscosímetro de Ostwald.....	44
Figura 12 - Esquema ilustrativo do procedimento de análise para o viscosímetro de Ostwald. ....	45
Figura 13 - Viscosímetro de Brookfield. ....	46
Figura 14 - Possíveis formatos de partículas nas tintas. ....	47
Figura 15 - Esquema ilustrativo representando a casca e o núcleo das microcápsulas.....	48
Figura 16 - Estruturas básicas das cápsulas.....	49
Figura 17 - Quebra da cápsula.....	49
Figura 18 - Morfologia das microcápsulas.....	51
Figura 19 – Etapas da formação da casca das microcápsulas por métodos de polimerização. ....	53
Figura 20 - Processo de polimerização <i>in situ</i> interfacial. ....	54
Figura 21 - Esquema para a polimerização por suspensão. ....	55
Figura 22 - Esquema da formação das microcápsulas por polimerização por emulsão.....	56
Figura 23 - Gelatinização: transição do sistema sol para o sistema gel.....	57
Figura 24 - Espectro de FT-IR de microcápsulas contendo rodamina B. ....	59

Figura 25 - Gráfico de análise termogravimétrica.....	60
Figura 26 - Termograma da resina melamina-formaldeído, do eicosano e das microcápsulas formadas.....	62
Figura 27 - Espectroscopias de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR).....	63
Figura 28 - Termograma para os testes com os reagentes e o experimental de Escobar <i>et al.</i> (2011). ....	64
Figura 29 - Estruturas de fibras celulósicas observadas ao microscópio. ....	65
Figura 30 - Rede de fibras 2D construído com o modelo de deposição de fibras 3D.....	65
Figura 31 - Representação esquemática de uma máquina contínua do tipo Fourdrinier (mesa plana) para a fabricação do papel. ....	66
Figura 32 - Micrografia das fibras de madeira triturada.....	67
Figura 33 - Digestores para obtenção da celulose. ....	68
Figura 34 - Microscopias eletrônicas de varredura de papel com e sem revestimento.....	69
Figura 35 - Corte transversal do papel. ....	69
Figura 36 - Dois exemplos distintos de estrutura para o papel jornal.....	70
Figura 37 - Fluxograma do desenvolvimento dos materiais e métodos. ....	73
Figura 38 - Esquema geral da impressora Hewlett-Packard C4480.....	75
Figura 39 - Método de obtenção das microcápsulas cerâmicas de rodamina B e erva-doce. ....	79
Figura 40 - Método de obtenção das microcápsulas poliméricas de erva-doce e de frutas vermelhas. ....	80
Figura 41 - Esquema ilustrativo da aplicação das microcápsulas cerâmicas e poliméricas de erva-doce em água deionizada, etanol 99,8% e tinta preta através de agitador magnético e sonda ultrassônica. ....	84
Figura 42 - Infográfico resumo do esquema da aplicação da tinta com microcápsulas nos respectivos cartuchos e posterior processo de avaliação em MEV e FT-IR. ....	88
Figura 43 - Esquema de desmontagem do cartucho termoelétrico de impressora jato de tinta HP®. ....	90
Figura 44 - Fotografias mostrando o sistema piezelétrico de impressão da Epson®.....	91



Figura 45 - MEV dos orifícios de impressão de uma impressora Epson®. ....	92
Figura 46 - Carro de impressão de uma HP® Deskjet 400. ....	92
Figura 47 - Aspecto visual das microcápsulas cerâmicas e poliméricas de erva-doce em estéreo microscópio logo após a síntese. ....	94
Figura 48 - MEV das microcápsulas cerâmicas e poliméricas de erva-doce. ....	94
Figura 49 - MEV com diâmetros das microcápsulas cerâmicas e poliméricas de erva-doce. ....	95
Figura 50 - Aspecto visual relativo à porosidade das microcápsulas. ....	96
Figura 51 - Ampliação da Figura 50 destacando os poros das microcápsulas cerâmicas de erva-doce. ....	96
Figura 52 - MEV das microcápsulas poliméricas de frutas vermelhas em diferentes ampliações. ....	97
Figura 53 - Espectro de EDS e quantificação dos principais elementos das microcápsulas cerâmicas de erva-doce obtidas. ....	98
Figura 54 - Espectro de EDS e quantificação dos principais elementos das microcápsulas cerâmicas de rodamina B obtidas. ....	98
Figura 55 - Espectro de EDS e quantificação dos principais elementos das microcápsulas poliméricas de erva-doce obtidas. ....	99
Figura 56 - Espectro de EDS e quantificação dos principais elementos das microcápsulas poliméricas de frutas vermelhas obtidas. ....	99
Figura 57 - Histograma da granulometria das microcápsulas cerâmicas de erva-doce efetuado após o processo de obtenção e secagem em dessecador. Água foi utilizada como meio dispersante. ....	100
Figura 58 - Histograma da granulometria das microcápsulas poliméricas de erva-doce efetuado após o processo de obtenção e secagem em dessecador. Água foi utilizada como meio dispersante. ....	100
Figura 59 - Histograma da granulometria das microcápsulas de frutas vermelhas efetuado após o processo de obtenção e secagem. Água foi utilizada como meio dispersante. ....	101
Figura 60 - Histograma da granulometria das microcápsulas cerâmicas de erva-doce efetuado após o processo de obtenção e secagem. Etanol isopropílico foi utilizado como meio dispersante. ....	101

Figura 61 - Histograma da granulometria das microcápsulas poliméricas de erva-doce efetuado após o processo de obtenção e secagem. Etanol isopropílico foi utilizado como meio dispersante.....	102
Figura 62 - Histograma da granulometria das microcápsulas poliméricas de frutas vermelhas efetuado após o processo de obtenção e secagem. Etanol isopropílico foi utilizado como meio dispersante.....	102
Figura 63 - Espectro de FT-IR das microcápsulas cerâmicas de erva-doce.....	104
Figura 64 - Espectros de FT-IR das microcápsulas poliméricas de erva-doce e frutas vermelhas.....	104
Figura 65 - Fotografias com aspecto visual sobre os porta amostra do MEV para ambas as microcápsulas, poliméricas e cerâmicas de erva-doce. Característica plena para todas as amplitudes de sonda ultrassônica testadas.....	105
Figura 66 - Aspecto visual das misturas de tinta com microcápsulas poliméricas e cerâmicas para amplitudes de 60, 80 e 100%.....	106
Figura 67 - Grade de MEV das misturas de 6,78 g de microcápsulas poliméricas e cerâmicas de erva-doce em 24 ml de tinta preta, água deionizada e etanol 99,8%, através de agitador magnético e sonda ultrassônica. Parâmetro médio de análise: 800x.....	108
Figura 68 - Grade de MEV das misturas de 0,678 g de microcápsulas poliméricas e cerâmicas de erva-doce em 24 ml de tinta preta, água deionizada e etanol 99,8% através de agitador magnético e sonda ultrassônica. Parâmetro médio de análise: 50x.....	109
Figura 69 - Micrografia em MEV da mistura de 0,678 g de microcápsulas poliméricas de erva-doce com 24 ml de tinta, aplicada em sonda ultrassônica durante 1 min e 30 s a uma amplitude de 40 %. .....	110
Figura 70 - Aspecto em MEV da mistura de 0,678 g de microcápsulas cerâmicas de erva-doce com 24 ml de tinta, aplicada em agitador magnético durante 15 minutos.....	111
Figura 71 - Cruzamento de FT-IR das microcápsulas cerâmicas, das misturas de tinta com microcápsulas cerâmicas e da tinta preta pura.....	114
Figura 72 - Ampliações dos espectros das misturas de microcápsulas cerâmicas de erva-doce com tinta preta pura.....	115

Figura 73 - Cruzamento de FT-IR das microcápsulas poliméricas de erva-doce, das respectivas misturas e da tinta preta pura. ....	116
Figura 74 - Ampliações dos espectros das misturas de microcápsulas poliméricas de erva-doce com tinta preta pura.....	117
Figura 75 - Cruzamento de FT-IR das microcápsulas poliméricas de frutas vermelhas, das respectivas misturas e da tinta preta pura.....	118
Figura 76 - Ampliações dos espectros das misturas de microcápsulas poliméricas de frutas vermelhas com tinta preta pura. ....	119
Figura 77 - Gráfico de viscosidade para as misturas de tinta com microcápsulas poliméricas de erva-doce no viscosímetro de Brookfield.....	121
Figura 78 - Gráfico de viscosidade para as misturas de tinta com microcápsulas cerâmicas de erva-doce no viscosímetro de Brookfield. ....	122
Figura 79 - Gráfico de viscosidade para as misturas de tinta com microcápsulas poliméricas de frutas vermelhas e para a tinta preta pura no viscosímetro de Brookfield. ....	122
Figura 80- Espectro de EDS e quantificação dos principais elementos do papel <i>office</i> . ....	124
Figura 81- Espectro de EDS e quantificação dos principais elementos do papel sulfite. ....	124
Figura 82- Espectro de EDS e quantificação dos principais elementos do papel reciclado. ....	124
Figura 83- Espectro de EDS e quantificação dos principais elementos do papel <i>kraft</i> . ....	125
Figura 84 - Micrografias de MEV dos suportes. ....	126
Figura 85 - Esquema com os resultados da impressão para as microcápsulas cerâmicas de erva-doce, avaliados através de FT-IR e MEV dos orifícios dos cartuchos e folhas de papel <i>kraft</i> .....	131
Figura 86 - Esquema com os resultados da impressão para as microcápsulas poliméricas de erva-doce, avaliados através de FT-IR e MEV dos orifícios dos cartuchos e folhas de papel <i>kraft</i> .....	132
Figura 87 - Esquema com os resultados da impressão para as microcápsulas poliméricas de frutas vermelhas, avaliados através de FT-IR e MEV dos orifícios dos cartuchos e folhas de papel <i>kraft</i> . ....	133

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Métodos de obtenção de microcápsulas.....	52
Quadro 2 - Resumo do procedimento experimental.....	77

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Variação da viscosidade da água com relação ao aumento de temperatura.....	42
Tabela 2 - Densidade relativa das tintas CMYK.....	112
Tabela 3 - Viscosidade das tintas CMYK.....	112
Tabela 4 - Resultado das densidades relativas para as misturas de cápsulas com tinta.....	120

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>CMYK</b>	ciano, magenta, amarelo e preto (do inglês, <i>cyan, magenta, yellow e black</i> )
<b>CTAB</b>	brometo de cetiltrimetilamônio
<b>DOD</b>	Gota por demanda (do inglês, <i>drop-on-demand - DOD</i> )
<b>DSC</b>	Calorimetria exploratória diferencial (do inglês, <i>Differential Scanning Calorimetry</i> )
<b>EDS</b>	Espectroscopia por Energia Dispersiva (do inglês, <i>Energy Dispersive System</i> )
<b>FT-IR</b>	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (do inglês, <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> )
<b>HP</b>	Hewlett - Packard Company®
<b>LACER</b>	Laboratório de Caracterização de Materiais Cerâmicos
<b>LDG</b>	Laboratório de Desenvolvimento Galênico
<b>LdSM</b>	Laboratório de Design e Seleção de Materiais
<b>MEV</b>	Microscópio Eletrônico de Varredura ou Microscopia Eletrônica de Varredura
<b>M-F</b>	Resina melamina-formaldeído
<b>NASA</b>	Administração Nacional da Aeronáutica e do Espaço (do inglês, <i>National Aeronautics and Space Administration</i> )
<b>PCMs</b>	Materiais de Mudança de Fase (do inglês, <i>Phase Change Materials</i> )
<b>pH</b>	potencial hidrogeniônico
<b>SLS</b>	surfactante Lauril Sulfato de Sódio
<b>TEOS</b>	tetraetil ortosilicato
<b>TGA</b>	Análise Termogravimétrica (do inglês, <i>Thermogravimetric Analyses</i> )
<b>UFRGS</b>	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
<b>UV</b>	ultravioleta
<b>μCAP</b>	microcápsulas

## LISTA DE SÍMBOLOS

<b>%T</b>	transmitância relativa ao FT-IR
<b>μl</b>	microlitro
<b>μm</b>	micrômetro
<b>μm<sup>2</sup></b>	micrômetro ao quadrado
<b>μs</b>	micrômetro por segundo
<b>cm<sup>-1</sup></b>	número de onda relativo ao FT-IR
<b>g</b>	unidade de medida de massa grama
<b>g/m<sup>2</sup></b>	grama por metro quadrado
<b>kgf/cm<sup>2</sup></b>	quilograma-força por centímetro quadrado
<b>kHz</b>	unidade de frequência quilohertz
<b>kV</b>	unidade de tensão elétrica quilovolt
<b>l</b>	unidade de volume litro
<b>ml</b>	unidade de volume mililitro
<b>mm</b>	unidade de medida milímetro
<b>mN.m<sup>-1</sup></b>	milinewton por metro
<b>mPa.s</b>	milipascal segundo
<b>nm</b>	nanometro
<b>°C</b>	graus celcius
<b>W</b>	unidade de potência watt
<b>W/cm<sup>2</sup></b>	watt por centímetro quadrado

## LISTA DE FÓRMULAS E COMPOSTOS

<b><math>\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_3</math></b>	silicato de alumínio hidratado
<b><math>\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}</math></b>	brometo de cetiltrimetilamonio
<b><math>\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3</math></b>	rodamina B
<b><math>\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2</math></b>	ácido acético
<b><math>\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_3</math></b>	melamina
<b><math>\text{C}_{58}\text{H}_{114}\text{O}_{26}</math></b>	surfactante Tween 20
<b><math>\text{C}_{64}\text{H}_{124}\text{O}_{26}</math></b>	surfactante Tween 80
<b><math>\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3</math></b>	trietanolamina
<b><math>\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}</math></b>	tetraetil ortosilicato
<b><math>\text{Ca}(\text{OH})_2</math></b>	cal hidratada
<b><math>\text{CaCO}_3</math></b>	carbonato de cálcio
<b><math>\text{CaO}</math></b>	óxido de cálcio - cal
<b><math>\text{C-H}</math></b>	compostos alifáticos
<b><math>\text{CH}_2\text{O}</math></b>	formaldeído
<b><math>\text{C-N}</math></b>	anéis triazínicos
<b><math>\text{CO}_2</math></b>	dióxido de carbono (relativo à carbonatação)
<b><math>\text{HCl}</math></b>	ácido clorídrico
<b><math>\text{KAl}(\text{SO}_4)_2</math></b>	alúmen
<b><math>\text{N-H}</math></b>	classe das aminas
<b><math>\text{Si-O}</math></b>	sílica
<b><math>\text{SiO}_2</math></b>	óxido de silício (sílica)
<b><math>\text{TiO}_2</math></b>	dióxido de titânio

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>22</b>
1.1 Delimitação do tema .....	24
1.2 Problema de pesquisa .....	24
1.3 Objetivos .....	24
1.3.1 Objetivo geral .....	24
1.3.2 Objetivos específicos .....	24
1.4 Distribuição dos capítulos .....	25
<b>2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>26</b>
2.1 Breve histórico do papel e do processo de impressão .....	26
2.2 O processo de impressão a jato de tinta .....	30
2.3 O cartucho termoelétrico .....	33
2.4 Tintas .....	36
2.4.1 Viscosidade das tintas .....	42
2.4.2 Tamanho e geometria das partículas na tinta .....	47
2.5 Microcápsulas .....	48
2.5.1 Morfologia das microcápsulas .....	51
2.5.2 Métodos de obtenção de microcápsulas .....	52
2.5.3 Tipos de microcápsulas, aplicações e estudos .....	58
2.6 Papel .....	64
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>73</b>
3.1 Materiais .....	74
3.2 Procedimento experimental .....	76
3.2.1 Desmontagem do cartucho termoelétrico .....	78
3.2.2 Obtenção e caracterização de microcápsulas .....	78
3.2.3 Aplicação das microcápsulas em tinta, água deionizada e etanol 99,8% .....	82
3.2.4 Caracterização das tintas .....	85
3.2.5 Caracterização dos papéis .....	87
3.2.6 Caracterização da impressão .....	87



<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>89</b>
<b>4.1 Desmontagem do cartucho termoeletrico .....</b>	<b>89</b>
<b>4.2 Obtenção e caracterização de microcápsulas .....</b>	<b>93</b>
<b>4.3 Aplicação de microcápsulas em tinta, água deionizada e etanol 99,8%..</b>	<b>105</b>
<b>4.4 Caracterização das tintas.....</b>	<b>112</b>
4.4.1 Densidade relativa e Viscosidade .....	112
4.4.2 Granulometria das tintas .....	113
4.4.3 Caracterização da tinta preta com a presença de microcápsulas.....	113
<b>4.5 Caracterização dos papéis.....</b>	<b>124</b>
<b>4.6 Caracterização da impressão .....</b>	<b>127</b>
<b>4.7 Compilação das discussões .....</b>	<b>134</b>
<b>5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>136</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A proposta desse trabalho surgiu do interesse em avaliar um método eficaz de inserção de microcápsulas em diferentes materiais. A presente investigação acrescenta elementos à pesquisa sobre microinvólucros que vem sendo realizada desde 2007 no Laboratório de Design e Seleção de Materiais da UFRGS. Ao buscar relações entre os materiais e o design, os métodos de impressão, pela diversidade de suas aplicações, configuram-se como geradores de princípios estéticos, funcionais e estruturais para produtos. O jato de tinta líquida é um dos métodos que pode ser utilizado nesse sentido. Esse processo se estende a outros suportes além do convencional papel, tais como: tecidos, vidros, polímeros, dentre outros. Observa-se, ainda, a possibilidade de adequação dos métodos convencionais de impressão de tintas para facilitar a injeção de partículas, adaptando o sistema às suas dimensões, obtendo uma nova gama de aplicações, inclusive industriais, e incrementando setores como o design de produto, têxtil e desenvolvimento de materiais.

O jato de tinta líquida é formado por atuadores de impressão, os quais correspondem ao mecanismo utilizado para ejetar a tinta por orifícios em escala micrométrica. Os atuadores podem ser, por exemplo, sistemas como o piezelétrico, que ejeta tinta pelo choque entre dois cristais, ou termoelétrico, no qual uma bolha de vapor gerada pelo aquecimento de uma placa metálica estoura, expelindo a tinta. Observando as características dos processos de impressão escolheu-se o mecanismo termoelétrico, empregado em impressoras domésticas e industriais, por meio de cartuchos descartáveis, como foco de estudo relativo a um método diferente e vantajoso para inserir microcápsulas em materiais.

Como elemento de inspiração está a pesquisa voltada para o crescimento de novas células humanas desenvolvida por Anthony Atala. Como diretor do instituto Wake Forest de medicina regenerativa, em Winston-Salem na Carolina do Norte - EUA, o cientista propôs em 2011 um trabalho revolucionário com uma impressora a jato de tinta. Atala e sua equipe utilizaram esse tipo de tecnologia não da forma comum, onde a tinta é expelida pelo cartucho; Sua perspectiva consistiu em ejetar células para construir um órgão humano impresso. A impressora foi modificada para possuir um elevador 3D, possibilitando que um “produto” volumétrico pudesse ser desenvolvido. Com esse estudo, demonstra-se a importância do processo a jato de tinta. O que era visto como um mecanismo convencional para impressão em folhas

de papel, serviu como uma alternativa na área da medicina e de inspiração para outros campos do saber. Portanto, através dos múltiplos sentidos de aplicação, a análise do comportamento de microcápsulas inseridas na tinta de impressão a jato recebe suporte tecnológico e de inovação.

Uma das primeiras aplicações envolvendo o microencapsulamento se deu com o papel carbono. Com a preparação de cápsulas contendo pigmentos, impregnadas em fibras, foi possível o desenvolvimento dessa tecnologia para o papel. A partir disso, vários campos voltaram seus olhares para os benefícios proporcionados pela criação de invólucros, dentre eles, a indústria farmacêutica, têxtil, agrícola e alimentícia. Encapsular resume-se em formar uma casca de um determinado material que envolve uma substância líquida, sólida ou bolhas de gás. Esse processo tem por objetivo proteger, resguardar, segurar, servir de barreira para alguma finalidade específica como, por exemplo, aumentar o tempo de percepção de uma fragrância.

Inserir microcápsulas em uma das tecnologias mais difundidas do mundo, o jato de tinta líquida, abrange um estudo inicial da interação entre as propriedades das cápsulas com cartuchos de impressão através de testes práticos. É possível expelir pelo cartucho, além da convencional tinta de impressão, uma série de substâncias tais como: medicamentos, colas, óleos, substâncias orgânicas, polímeros, e mesmo metais. A aplicação pode ser executada em uma grande variedade de suportes, de papéis comuns a revestidos, transparências, filmes, papelão ondulado, papel cartão e fotográfico, com a possibilidade do uso de cartuchos de impressoras, com a tinta e o meio adequados, em vidros, cerâmicos, polímeros e metais.

O design, como área do conhecimento, encontra interface na pesquisa em inovação tecnológica, gerando paralelos com novos materiais, processos de fabricação e processamento térmico presentes no mercado. A aplicação de microcápsulas tende a inovar o universo dos produtos, pois características resultantes dessa técnica compreendem: ação repelente, policromia, conforto térmico e prolongamento de aromas. Esses são fatores relacionados à funcionalidade e a percepção dos objetos. Microenvoltórios podem aprimorar o desempenho dos produtos. Um exemplo prático é o uso de tintas e vernizes encapsulados permitindo alcançar particularidades como impermeabilidade, autorregeneração, proteção a raios ultravioleta, entre outras. Em virtude dos fatos mencionados, a aplicação de microcápsulas, por métodos mais eficazes que os já conhecidos, mostra-se como uma

alternativa para agregar valor aos objetos, criando novas possibilidades de uso e melhorando as já existentes.

### **1.1 Delimitação do tema**

Essa pesquisa aborda a obtenção, caracterização e inserção de microcápsulas cerâmicas e poliméricas de erva-doce e poliméricas de frutas vermelhas, em tinta preta. Tintas coloridas passaram por avaliações físicas de densidade relativa e viscosidade a título de observar disparidades em relação à tinta preta, selecionada em função de custos. A impressão foi ponderada pelo uso de cabeçotes de cartuchos recarregáveis de impressoras domésticas que liberam tinta líquida por atuador termoelétrico. Papel *kraft* foi usado para os testes finais de impressão.

### **1.2 Problema de pesquisa**

É possível a impressão a jato de tinta líquida com microcápsulas utilizando impressoras termoelétricas convencionais?

### **1.3 Objetivos**

#### **1.3.1 Objetivo geral**

Avaliar o desempenho do mecanismo termoelétrico dos cartuchos de impressora a jato de tinta convencionais, diante da aplicação e impressão de tinta contendo microcápsulas.

#### **1.3.2 Objetivos específicos**

- Analisar o mecanismo de funcionamento dos cartuchos termoelétricos de impressoras a jato de tinta líquida por meio de desmontagem;
- Produzir e caracterizar diferentes tipos de microcápsulas para a aplicação em cartuchos e avaliação da impressão;
- Desenvolver um método de aplicação das cápsulas no cartucho;

- Avaliar a presença de microenvoltórios na tinta e as diferenças existentes da tinta pura para a tinta contendo cápsulas;
- Verificar a presença ou não de cápsulas nos orifícios do cartucho e nos papéis após as impressões.

#### **1.4 Distribuição dos capítulos**

A pesquisa está estruturada em cinco capítulos. O primeiro aborda a introdução do estudo, onde são descritos a justificativa, a delimitação do tema, o problema de pesquisa, os objetivos gerais e específicos. O segundo capítulo compreende a revisão de literatura, onde são desenvolvidos os seguintes assuntos: breve histórico do processo de impressão e do papel, o processo de impressão a jato de tinta, o cartucho termoelétrico, tintas, microcápsulas e papel. Para o desenvolvimento do estudo experimental, referente ao capítulo três, seis etapas foram abordadas: 1) desmontagem do cartucho termoelétrico; 2) obtenção e caracterização das microcápsulas; 3) aplicação das microcápsulas em tinta, água deionizada e etanol 99,8%; 4 e 5) caracterização das tintas e dos papéis; 6) Caracterização da impressão. O capítulo quatro dispõe os resultados e discussões, e, o último capítulo, as considerações finais da pesquisa.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 Breve histórico do papel e do processo de impressão

O processo de impressão possivelmente originou-se da necessidade do homem pré-histórico em comunicar-se e deixar algum tipo de marca. Datam de 27.000 a.C. os primeiros registros impressos por hominídeos da Idade da Pedra Lascada nas paredes da Caverna de Gargas ao sul da França. Trata-se de marcas de mãos em negativo feitas com o sopro de pigmentos naturais sobre o dorso da mão (BAHN, 2007). Registros em torno de 15.000 - 10.000 a.C. de desenhos mais elaborados, como representações do ser humano pré-histórico e animais (Figura 1), foram encontrados nas paredes das cavernas de Lascaux, também na França, e Altamira na Espanha (JANSON, 2004).

Figura 1 - Bisão ferido, pintura feita entre 15.000 e 10.000 a.C. nas cavernas de Altamira na Espanha.



Modificado de Janson, 2004.

De acordo com registros históricos, materiais como couro, pedras e madeiras passaram a ser usados como suporte para impressões da escrita e da arte após o período de Lascaux e Altamira. Os egípcios desenvolveram o papiro cerca de 4.000 a.C. Esse substrato para a escrita era feito meticulosamente com as fibras da planta *Cyperus papyrus*, presente em grande abundância às margens do rio Nilo. Sua produção era complexa e demorada, feita com o corte e abertura do caule da planta e um constante banho em água para a união das fibras (FISCHER, 2006).

Segundo Parkinson e Quirke (1995), muitas civilizações fizeram uso do papiro no desenvolvimento de suas culturas. Dentre elas, povos do oriente médio, gregos, romanos, os impérios bizantino e islâmico, persas e sírios.

O primeiro grande passo para tornar possível a disseminação massiva de conhecimento, pensamentos e ideias, foi o desenvolvimento do papel feito com fibras vegetais e trapos pelos chineses em 105 d.C. Breverton (2012) transcorre que o nome do inventor do papel era T'sai Lun, um oficial da corte chinesa, que em 105 d.C. anunciou ao imperador que havia desenvolvido o produto. O material possuía uma resistência muito superior à do papiro. Os chineses já haviam criado técnicas para o registro da escrita e desenhos em tecidos, produzidos com camadas de seda. Contudo a obtenção do tecido de seda, naquele período, era muito complexa e tão dispendiosa quanto a do papiro.

A técnica para o desenvolvimento do papel de fibras vegetais era feita inicialmente pela trituração da casca de amoreiras, bambu, rami, pedaços de redes de pesca e roupas velhas. Em seguida, as fibras trituradas eram misturadas com água e cal. Uma tela formada por bastonetes de madeira e tecido de seda esticado era imersa na mistura e sobre ela formava-se uma fina camada de fibras. Várias dessas camadas eram sobrepostas após a drenagem da água, prensadas e deixadas para secar ao sol (BREVERTON, 2012). Em paralelo com a invenção do papel, os chineses desenvolveram também os chamados tipos móveis, peças cerâmicas ou de madeira na qual eram esculpidas ou agregadas formas para se gerar um carimbo (marca) para a escrita (BACELAR, 1999).

Breverton (2012) e Bacelar (1999) descrevem que o processo de fabricação do papel foi passado para os árabes somente no século VIII por prisioneiros chineses, tornando-se popular na Europa muito a frente nos séculos XII e XIII. Duzentos anos após a entrada das técnicas de produção do papel na Europa, surgiu, no século XV, a figura do ourives John Gutenberg.

O continente europeu passava por uma série de transformações econômicas, culturais, sociais e políticas naquele período. Com o desenvolvimento do comércio e o aumento da complexidade dos processos de governo, era cada vez mais necessário material escrito que pudesse manter a ordem desses fatores. Além disso, o processo de educação começava a crescer, funcionários para manter o sistema estatal e religioso em ordem precisavam ser ensinados e para isso era indispensável suportes com conhecimento agregado (BACELAR, 1999).

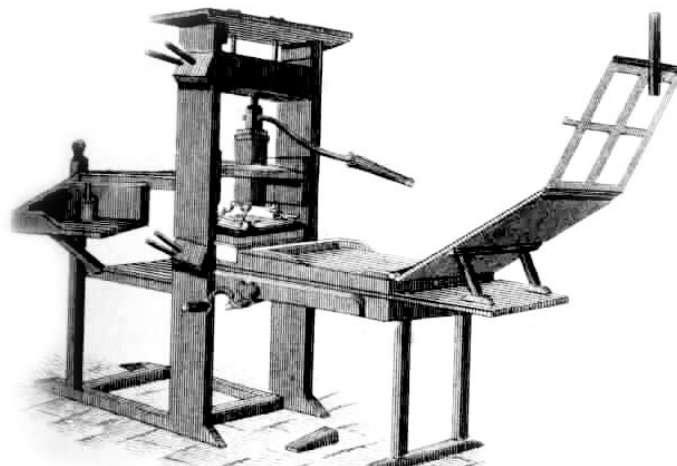
Naquela época, a produção de livros era feita por monges copistas e a igreja detinha controle de tudo o que era escrito e divulgado. O processo para gerar um livro era muito demorado, pois o objeto era totalmente desenhado a mão. Foi em meio a esse contexto que Gutenberg percebeu que poderia criar uma técnica que otimizasse a produção. Adaptando características das prensas de uva para fazer vinho, da tecnologia têxtil, do papel e dos tipos móveis dos chineses, o ourives desenvolveu a primeira prensa para impressão seriada do mundo (Figura 2).

Bacelar (1999), sobre a prensa de Gutenberg:

[...] a inovação mais significativa reside no estabelecimento dos processos de moldagem e fundição de tipos móveis metálicos. Cada letra era gravada no topo de um punção de aço que era posteriormente martelado sobre um bloco de cobre. Essa impressão em cobre era inserida num molde, e uma liga de chumbo, antimônio e bismuto era aí vertida, originando uma imagem invertida da letra que era então montada numa base de chumbo.

O primeiro livro impresso pela prensa de tipos móveis foi uma Bíblia em latim com tiragem de 300 cópias em dois volumes. Porém, as dívidas adquiridas por Gutenberg para construir o mecanismo eram muito altas e todo o dinheiro gerado pela venda dos exemplares foi destinado aos credores. O ourives faliu e sua tecnologia espalhou-se rapidamente, sendo replicada em todos os cantos da Europa. A importância dessa invenção foi a massificação da ciência, cultura, política, educação, religião, etc., em todo o mundo. Foi com esse advento que a igreja perdeu sua força, pois deixou de ter a posse do conhecimento, abrindo assim as portas para o posterior movimento cultural iluminista, que promoveu a razão e o intelecto entre os anos de 1650 e 1700 (BACELAR, 1999).

Figura 2 - Prensa de Gutenberg.



Modificado de Appleton's Cyclopedia of Applied Mechanics, 1892.



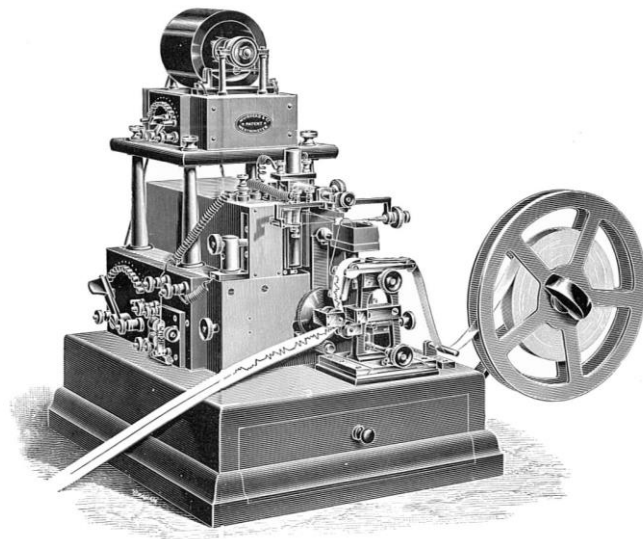
Logo após o iluminismo, mais precisamente entre os anos de 1824 e 1907 viveu o irlandês William Thomsom, conhecido como Lord Kelvin. Essa figura dedicou sua vida à pesquisa das ciências físicas e matemáticas, principalmente em aspectos relacionados com a eletricidade e a termodinâmica (PIZZOTTI, 2003).

Luiz (2007) conceitua que dentre os vários enunciados da 2ª Lei da termodinâmica proposta por Thomsom, dois se destacam: o conceito de entropia e o conceito de máquinas térmicas. Através da entropia é mensurada a quantidade de energia que não se transforma em trabalho. Isto significa que um sistema de transformação de energia térmica em trabalho não possui rendimento total. Sempre haverá uma parcela predisposta a outras interações. As máquinas térmicas são dispositivos onde ocorre a transformação de energia térmica em outras formas de energia, ou seja, convertem calor em trabalho. Um exemplo bastante comum é o motor de um automóvel, no qual pela combustão da gasolina ocorre o movimento dos pistões, conversão de energia térmica em energia mecânica.

Foi sobre a perspectiva da 2ª Lei da Termodinâmica que Lord Kelvin desenvolveu em 1858 o gravador a sifão, primeiro dispositivo de gravação por jato de tinta conhecido (Figura 3).

Patenteado em 1867, era usado para gravar mensagens automáticas de telégrafos. Thomsom fez uso de estudos que já haviam sido aplicados por Abbé Nollet em 1749, referentes à avaliação da aplicação de eletricidade estática em um fluxo de gotas (NOLLET, 1749 apud WIJSHOFF, 2008). Para Fowler (2013), a eletricidade estática ocorre devido à transferência de elétrons de um material para outro, em função da deficiência/excesso dessas partículas subatômicas em diferentes objetos. A eletricidade estática produz um campo elétrico que pode afetar sistemas próximos. Thomsom também utilizou-se das ideias do engenheiro francês Claude Navier (NAVIER, 1822 apud WIJSHOFF, 2008) que em 1822 propôs as equações, baseadas em variáveis de viscosidade, que descrevem o movimento dos fluídos conduzidos por calor, sendo essas, em 1845, complementadas por George Stokes (STOKES, 1849 apud WIJSHOFF, 2008). Kelvin ainda abordou estudos de Felix Savart (1833), pioneiro na observação da interferência em um fluxo de gotas por energia acústica, para torná-las mais uniformes. Algumas das variáveis envolvidas na interferência por essa forma de energia são: densidade, viscosidade e tensão superficial (SAVART, 1833 apud WIJSHOFF, 2008).

Figura 3 - Gravador a sifão.



Fonte: Kennedy, 1902.

Os princípios da tecnologia a jato de tinta, como os aplicados até os dias de hoje, foram também pensados pelo físico belga Joseph Plateau e pelo físico inglês Lord Rayleigh. Tais pesquisadores foram os primeiros a publicar artigos sobre o comportamento de jatos líquidos através de orifícios (PLATEAU, 1856 apud WIJSHOFF, 2008) e sobre a instabilidade dos jatos (RAYLEIGH, 1878 apud WIJSHOFF, 2008). Seus estudos desenvolveram-se a partir do trabalho de Savart na análise da queda das gotas pelo sistema (WIJSHOFF, 2008).

Mesmo com toda a pesquisa sobre as variáveis relacionadas com o jato de tinta, a tecnologia levou algum tempo para ser comercializada. Foi apenas em 1951 que a Siemens-Elema Company® patenteou o primeiro dispositivo a jato contínuo de tinta, que foi utilizado no campo da medicina para gravações de eletrocardiogramas e impressões similares. Desde então, vários testes foram desenvolvidos com os diversos preceitos para o jato de tinta. O sistema termoelétrico será explanado no subcapítulo 2.3 dessa pesquisa.

## 2.2 O processo de impressão a jato de tinta

O processo de impressão a jato de tinta pode ser considerado como uma das mais promissoras tecnologias envolvendo microssistemas dos últimos anos. Isso ocorreu graças ao avançado sistema de gotas por demanda (do inglês, *drop-on-*

*demand* - DOD) que permitiu o acesso a esse tipo de tecnologia por um grande número de usuários, devido a praticidade e baixo custo envolvidos em sua comercialização. O processo DOD ejeta por orifícios micrométricos milhares de gotas de tinta por segundo, por intermédio de um controlador eletrônico. Esse controlador é a parte do cartucho que entra em contato com a impressora e recebe informações na forma de dados sobre a mistura de cores, a posição e a quantidade de gotas para gerar um impresso (SHELLY, 2012).

O aumento das vendas de impressoras e consumíveis como cartuchos, tintas e papéis especiais é considerável, tomando como base uma avaliação anual feita pela IT Strategies®. Marc Boer, sócio de consultoria da empresa, previu em outubro de 2002 um aumento da demanda no mercado mundial de impressoras a jato de tinta. A previsão de Boer foi confirmada. Em 2001 as vendas foram estimadas em 28,5 bilhões de dólares e apenas três anos depois, passaram para 41 bilhões (HEINZL, 2008). Para o site de consultoria mercadológica da Smithers Pira® o mercado de impressoras digitais crescerá de 131,5 bilhões de dólares para 187,7 bilhões de 2013 para 2018 (SMITHERS PIRA, 2013).

Schulze (2010) assim define o processo:

As impressoras jato de tinta utilizam um sistema de impressão dotado de uma cabeça de impressão ou cabeçote com centenas de orifícios que despejam milhares de gotículas de tinta por segundo, comandados por um programa que determina quantas gotas e onde deverão ser lançadas as gotículas e a mistura de tintas. Essas cabeças de impressão ficam anexas a um carro que se movimenta horizontalmente sobre um eixo orientado por uma fita plástica demarcada por barras verticais.

De acordo com Martins (2010) existem cinco tipos de impressoras para o processo a jato de tinta:

(1) a impressora de tinta sólida é formada por bastões de cera que derretem e solidificam após a aplicação;

(2) o mecanismo com sublimação de tinta possui um tipo de filme transparente formado pelas cores ciano, magenta, amarelo e preto onde é utilizado um sistema de aquecimento controlado para liberar a tinta do filme;

(3) a impressora de cera térmica junta os dois sistemas de impressão anteriores formando um mecanismo onde fitas com cera passam por vários pinos aquecidos liberando a tinta;

(4) a máquina de bolha térmica (cartucho termoelétrico), por sua vez, é utilizada pelas empresas Hewlett Packard (HP)® e Canon®. Na cabeça de impressão do cartucho é gerada uma bolha em função do aquecimento da tinta por pequenos resistores. Essa bolha estoura na saída de impressão liberando um pequeno jato através de 300 a 600 orifícios minúsculos presentes na saída do cartucho. O estouro da bolha cria um vácuo permitindo que mais tinta entre do reservatório do cartucho para a cabeça de impressão;

(5) a impressora piezelétrica possui patente registrada pela Epson® e utiliza um cristal piezelétrico atrás do reservatório de cada cavidade para a saída de tinta. Pode ser constituído por quartzo, sal, turmalina, dentre outros. O cristal recebe uma carga elétrica, sendo impulsionado. Quando vibra no sentido interno, libera uma pequena quantidade de tinta e quando vibra para o sentido externo repõe a tinta que saiu. Heinzl (2008) discute que a tensão aplicada sobre o cristal provoca a deformação da peça, a tinta é então comprimida ou movimentada em direção aos bicos de impressão. Esse sistema possui a cabeça de impressão vinculada com a impressora e a recarga é feita por toners acoplados ao carro de impressão.

Dessa forma, os sistemas de impressão a jato de tinta são formados por bastões de cera, filmes transparentes, cristais piezelétricos e bolhas térmicas. A Figura 4 ilustra a saída de uma gota de tinta pelo sistema termoelétrico (bolha térmica sendo formada por um resistor) com a respectiva identificação dos componentes responsáveis pela liberação da tinta.

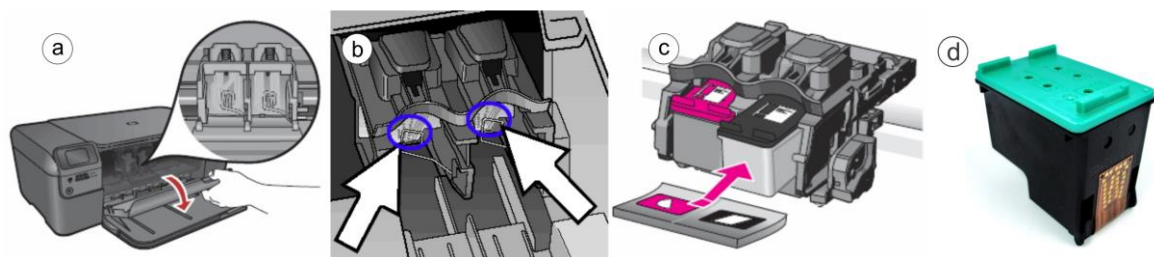
Figura 4 - Elemento da cabeça de impressão de uma impressora Canon®.



Modificado de Heinzl, 2008.

Para esse trabalho serão estudadas apenas impressoras DOD que ejetam tinta via sistema elétrico com cabeça de impressão descartável, ou seja, impressoras de bolha térmica (cartucho termoeletrico). Na Figura 5 é apresentada uma interface para a impressora utilizada nessa pesquisa, bem como um esquema sucinto da parte interna com o carro de impressão e uma perspectiva do cartucho termoeletrico.

Figura 5 - Esquema ilustrativo mostrando o carro de impressão de uma impressora HP Photosmart C4480.



(a) interface da impressora com a porta aberta; (b) contatos do carro de impressão; (c) encaixe dos cartuchos no carro de impressão, (d) modelo de cartucho termoeletrico utilizado na pesquisa.

Modificado de HEWLETT-PACKARD®, 2012.

### 2.3 O cartucho termoeletrico

O cartucho de tinta para Schulze (2010) é um recipiente plástico descartável que possui uma cabeça de impressão ou cabeçote com orifícios de liberação de tinta. É o sistema onde a tinta é armazenada e lançada no produto no qual se pretende gerar uma gravação em preto e branco ou colorida.

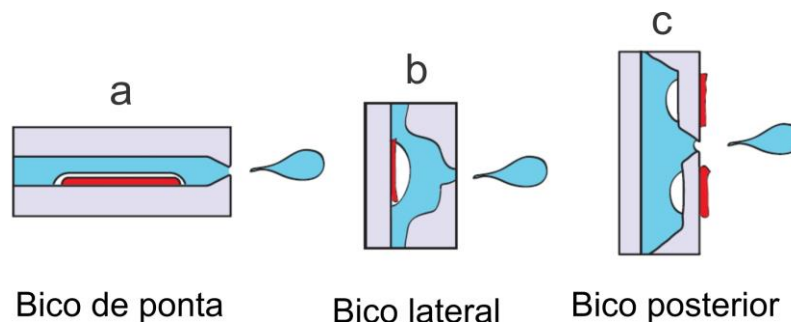
Cartuchos termoeletricos estão sob vácuo, o que quer dizer que a tinta na cabeça de impressão tem pressão negativa. Cada orifício de saída aciona a liberação da tinta por um gerador de ondas de choque chamado atuador de impressão. A cavidade é novamente preenchida com tinta por capilaridade. A viscosidade e a tensão superficial das tintas utilizadas são reguladas de forma que não escapem pelos bicos de impressão. O vácuo no cartucho pode ser criado de quatro maneiras: pela distância do reservatório em relação aos bicos de impressão, pelo uso de uma esponja que absorve a tinta, por uma válvula ou por capilaridade. É essa pressão negativa que possibilita o posicionamento de várias cavidades de saída de tinta, pois assim que a tinta é expelida por um orifício ele fica novamente sob vácuo permitindo um controle sobre os vários bocais (HEINZL, 2008).

Os atuadores correspondem ao sistema interno do cartucho que, por meio de uma onda de choque, ejeta pelos orifícios de saída uma minúscula gota de tinta. São eles que permitem o funcionamento do sistema DOD. A energia produzida pelo atuador deve acelerar o fluido, fazendo com que o mesmo supere o vácuo e a viscosidade da tinta nos orifícios e no reservatório (HEINZL, 2008).

Endo *et al.* (1977, apud Heinzl, 2008) esclarecem que, em 1979, Endo e Hara da Canon® inventaram o método DOD. Através do aquecimento da tinta (vaporização) por um atuador elétrico há a geração de uma bolha dispersa na forma de jato saindo por pequenos bocais aplicados em suportes distintos, principalmente o papel. Em paralelo, mudando apenas o nome, a HP® desenvolveu um sistema similar (VAUGHT *et al.*, 1984, apud HEINZL, 2008). Naquele período, uma pequena placa com área igual a  $100 \mu\text{m}^2$  e aproximadamente 100 nm de espessura, formada por aluminato de tântalo e boreto de háfnio, era utilizada como resistor para o aquecimento da tinta. Os cartuchos de hoje em dia precisam de 1% dessa área. A temperatura na cabeça de impressão gira em torno de  $300^\circ\text{C}$  (RUNGE, 1993, apud HEINZL, 2008). Para Calvert (2001) o impulso gerado pela corrente elétrica na placa dura apenas microssegundos, fazendo com que a mesma atinja os mesmos  $300^\circ\text{C}$  supracitados.

Os orifícios de saída dos cartuchos termoeletrônicos variam de configuração. Há três possíveis tipos de arranjo para os bicos de impressão que podem ser observados na Figura 6. De acordo com Calvert (2001), quanto menor for o orifício de saída de tinta, menor será a gota e conseqüentemente maior a resolução da imagem. Conforme o autor, na maioria das impressoras a jato de tinta, os bicos de impressão situam-se em diâmetros entre 20 e 30  $\mu\text{m}$ .

Figura 6 - Ilustração para três configurações dos bicos de impressão.

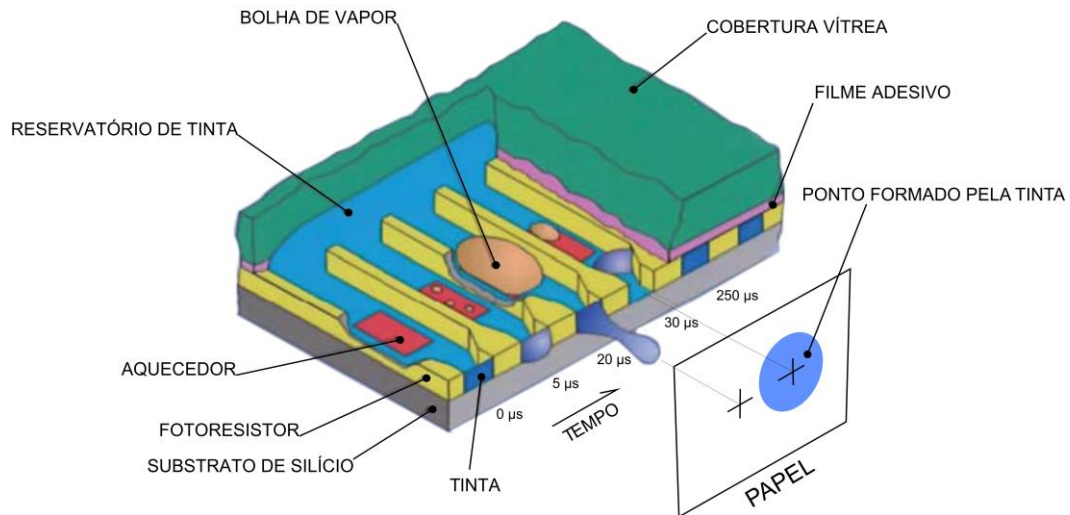


(a) configuração em bico de ponta com atuador térmico representado na cor vermelha responsável pela saída da gota de tinta; (b) configuração em bico lateral com atuador térmico representado na cor vermelha; (c) configuração em bico posterior.

Modificado de Heinzl, 2008.

A Figura 7 apresenta os componentes de uma cabeça de impressão Canon®, bem como o funcionamento do sistema de liberação das gotas de tinta.

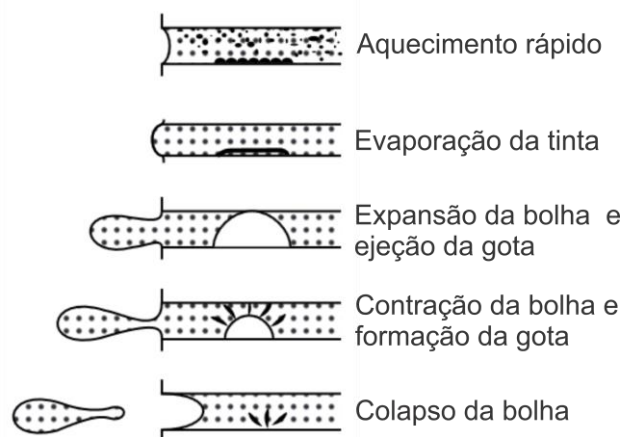
Figura 7 - Esquema representando uma placa de bicos da Canon®.



Modificado de Heinzl, 2008.

Na Figura 8, Jaffe (1983) mostra um desenho ilustrativo detalhado da liberação da gota pelo sistema termoeletrico da Canon®.

Figura 8 - Sequência de ilustrações mostrando o funcionamento de um orifício de saída de tinta Canon® após a aplicação de calor.

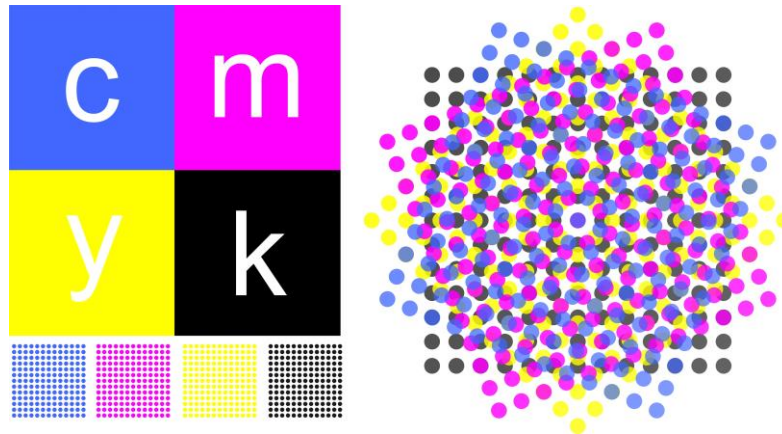


Modificado de Jaffe, 1983.

O cartucho termoeletrico produz uma reticula após a liberaçao das gotas de tinta. Conforme Oliveira (2002), a reticula compreende os pontos que formulam uma imagem. As imagens impressas por rotogravura, offset e impressao a jato de tinta saõ

compostas por pequenos círculos que formulam cores, luzes e sombras, texturas, profundidade, etc. Isso pode ser melhor visualizado na Figura 9.

Figura 9 - Cores ciano, magenta, amarela e preta (CMYK) representando uma retícula ampliada.



As pequenas gotículas liberadas pelos bicos da placa são as responsáveis pela composição da retícula no caso das impressoras DOD. A mistura desses pequenos círculos torna viável um processo de impressão colorido. Por exemplo, não seria possível imprimir o rosto de uma pessoa de forma simples se não fosse a retícula. Seria necessário um número considerável de cores e tons de tinta. Com esse recurso são suficientes apenas quatro cores: ciano, magenta, amarelo e preto - do inglês CMYK. Com elas são impressos pontos que, misturados, formam imagens, sendo possível transpor para o substrato todas as cores e tons necessários para visualizar todas as características de uma figura (OLIVEIRA, 2002).

## 2.4 Tintas

Quando se fala em processo de impressão a jato de tinta, está se propondo que algum tipo de material ficará gravado em outro pela deposição de substâncias por esguichos. Zollinger (2003) descreve a tinta como uma substância colorante que abrange aspectos antropológicos, psicológicos, estéticos, funcionais e econômicos. É caracterizada pela capacidade de absorver ou emitir a luz dentro da faixa visível (400 - 700 nm).

Tinta é uma composição líquida, geralmente viscosa, constituída de um ou mais pigmentos dispersos em um aglomerante líquido que, ao sofrer um processo de cura quando estendida em uma película fina, forma um filme opaco e aderente ao substrato. Esse filme tem a finalidade de proteger e embelezar as superfícies (FAZENDA, 2000).



Heinzl (2008) destaca que existem vários tipos de tintas para impressoras: tintas à base d'água, com solventes, curáveis por luz ultravioleta (UV), tintas de cera e tintas sólidas. Essas duas últimas são relativas a sistemas como a impressora de sublimação de tinta e a impressora de tinta sólida. Para o autor, a cura por luz ultravioleta é utilizada em substratos que não absorvem o veículo ou absorvem apenas uma parte dele, sendo necessário expor a substância à radiação UV para o processo químico de cura.

Para Batista (2007) substâncias solúveis como corantes azo e corantes com a presença de grupos do tipo ácido sulfônico são utilizadas como agentes colorantes. Segundo o site da empresa Nanum (2013), nanopartículas com propriedades específicas, como óxido de titânio, óxido de magnésio e óxido de zinco também podem ser utilizadas em tintas para impressoras a jato. No caso dessas partículas, a aplicação ocorre para o combate de micro-organismos como vírus e bactérias.

De acordo com Baer (2005) as tintas para impressão são formadas basicamente por dois elementos: partículas colorantes e veículo. Fernandes (2003) complementa ao afirmar que: “suas composições são determinadas pelo processo de impressão ao qual se destinam”. Podem ser de origem orgânica ou inorgânica, também responsáveis pela opacidade e permanência das tintas. A função desses elementos é transpassar suas propriedades de cor para o material onde será depositado no processo de impressão.

Baer (2005) fragmenta as partículas colorantes em três categorias: orgânicas, inorgânicas e negro de fumo. As orgânicas derivam de reações químicas baseadas em cadeias carbônicas que resistem bem à exposição da luz, água, ácidos e álcalis, porém são mais frágeis a altas temperaturas. As inorgânicas são obtidas pela precipitação de substâncias que geralmente contém metais ou hidrogênio combinados com não-metais. Podem ser utilizadas como exemplo o amarelo-cromo (bicromato de potássio), o azul-de-prússia (ferrocianeto férrico) e o branco de zinco (óxido de zinco). Por último, o chamado negro de fumo “é obtido condensando sobre corpos frios os produtos de uma combustão imperfeita de madeiras resinosas e substâncias ricas em carbono como alcatrão e óleos” (BAER, 2005). Basicamente esse processo consiste na solidificação da fuligem ou substâncias orgânicas advindas de uma combustão sobre um material com baixa temperatura. É essa categoria de elementos colorantes

que geralmente dá origem às tintas pretas na indústria da impressão. Um dos melhores exemplos é o nanquim, formado a partir do carvão.

As partículas de cor podem ser corantes ou pigmentos. Fernandes (2003) propõe que os pigmentos são partículas nanométricas sólidas presentes na tinta com a capacidade de refletir a luz em diferentes ângulos, causando a percepção da cor. Já Batista (2007) dispõe que os corantes, também chamados de anilinas, cujas moléculas não ultrapassam a dimensão de 50 nm, são solúveis no veículo e os mais utilizados em impressoras domésticas. Os pigmentos são preferidos para impressoras industriais, possuindo moléculas com dimensões entre 50 e 100 nm. A utilização de pigmentos mostra-se vantajosa na indústria, pois as cores deterioram-se muito mais lentamente do que na utilização de corantes, possuindo maior resistência à luz e água. Contudo os corantes apresentam melhores resoluções de imagem.

Já o veículo equivale à forma fluída onde os agentes colorantes estão misturados. É ele que leva as partículas de cor para fora do sistema de impressão, gravando-as sobre o suporte desejado. No caso dos cartuchos de tinta líquida, onde a tinta seca por penetração no material e exposição ao ar, os veículos podem ser solventes como etanol, toluol ou água como principal agente transportador. Para impressoras industriais, são quase sempre misturas de hidrocarbonetos saturados que promovem a secagem quando expostos ao ar. Nos cartuchos de impressoras domésticas, geralmente, a base veicular é a água (BAER, 2005).

Complementando as ideias de Baer (2005), Batista (2007) propõe a aplicação de dois tipos de tintas para o processo DOD. As aquosas, que são mais comuns em impressoras caseiras, e, as baseadas em solventes orgânicos, que são mais aplicadas em impressoras industriais. As tintas aquosas, além da água, possuem os chamados co-solventes como o dietilenoglicol e alguns aditivos. Umectantes são agregados à tinta para evitar sua secagem prematura. Esse fator pode causar o encrostamento da tinta e conseqüentemente o entupimento dos orifícios de saída. Uma concentração de 10 - 20% do total da tinta pode ser formada por umectantes, como informado por Calvert (2001). Surfactantes podem ser utilizados para diminuir a tensão superficial, auxiliando a absorção pelo substrato. Segundo Moffatt *et al.* (1999), surfactantes como o Pluronic® e o Plurfacs® da Basf® ou o Surfynols® da Air Products & Chemicals, Inc.®, que contém óxidos de polietileno, são ideais para as tintas de impressoras a jato. Micro-organismos, como bactérias e fungos, tendem a crescer na água e para contornar esse problema são utilizados agentes biocidas. O

pH da tinta deve ser compatível com os materiais utilizados na cabeça de impressão para que não ocorra corrosão dos mesmos. Para Moffatt *et al.* (1999), substâncias tampões que promovem o equilíbrio químico, como o Trizma® base da Sigma-Aldrich®, podem ser usadas para o controle do pH, o qual também pode interferir no poder de dissolução dos corantes ou mistura dos pigmentos no veículo. O tamanho das partículas e materiais insolúveis também influenciam no desempenho do sistema, pois da mesma forma podem causar o entupimento dos bicos de impressão. Um subcapítulo (2.4.2) abordando a dimensão e formato das partículas será apresentado na sequência.

As tintas formuladas por solventes orgânicos são mais aplicadas na indústria, pois, com a grande demanda de material, a secagem deve ocorrer de forma rápida. A adequação desse tipo de veículo em materiais poliméricos e cerâmicos fortalece a preferência pela utilização em máquinas industriais. As cetonas, o etanol e o n-propanol são exemplos de solventes utilizados na fabricação dessa categoria de tintas.

De acordo com Fonseca (2008), as anilinas fabricadas quimicamente produzem os principais corantes das tintas líquidas para impressoras domésticas e, embora possuam uma grande variedade de cores, são sensíveis à luz, sofrendo degradação. Fernandes (2003) destaca a luz solar como um dos principais agentes externos de alteração da cor.

Magdassi (2003) e Batista (2007), abordam que algumas das propriedades físicas mais importantes que devem ser controladas para garantir a excelência da tinta para impressão a jato são: viscosidade, tensão superficial, densidade relativa e pH. Martin *et al.* (2008) enfatizam que a viscosidade e a tensão superficial são as forças dominantes que controlam o comportamento dos jatos e gotas de tinta. Jang *et al.* (2008) colocam, também, a densidade como fator indispensável para a avaliação das tintas.

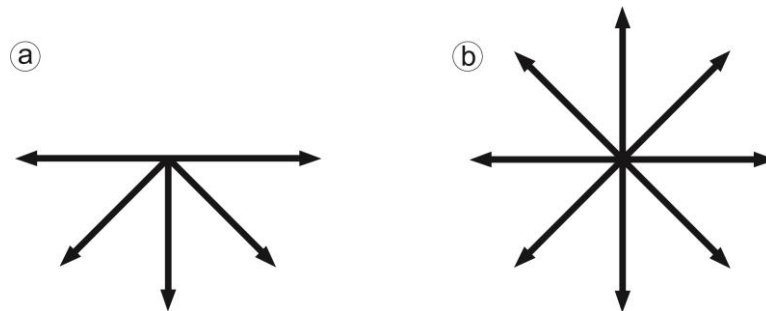
Um maior detalhamento das características físico-químicas das tintas para os mais variados processos de impressão é abordado a seguir:

a) Viscosidade: “Quando um fluido atravessa um cano, um tubo ou uma calha ocorre somente como resultado da aplicação de uma força motriz ao fluido. A resistência ao fluxo que essa força deve vencer depende da viscosidade do fluido” (BARROW, 1982). Como a viscosidade das tintas e das misturas de tinta com

microcápsulas foi um dos testes mais importantes realizados nessa pesquisa, foi criado um subcapítulo (2.4.1) para discutir esse aspecto.

b) Tensão superficial: esse fenômeno consiste na força molecular de coesão que ocorre para diminuir a área superficial de um fluido (MONTEIRO, 2006). Conforme Hewitt (2002) a tensão superficial explica a forma esférica adquirida pelas gotas de um fluido quando em queda. As moléculas em um líquido são atraídas igualmente por todas as outras moléculas em todas as direções, isso quando situadas abaixo da camada superficial. As moléculas da superfície comportam-se de forma diferente, elas são atraídas somente pelas moléculas abaixo da camada superficial e pelas moléculas vizinhas da superfície, conforme a Figura 10. Assim, uma fina camada molecular comporta-se como uma película elástica. Para Reig *et al.* (2012) a tensão superficial é responsável pela formação da gota na cabeça de impressão e pela qualidade da retícula no suporte impresso.

Figura 10 - Sentidos de atração das moléculas em um fluido.



(a) sentidos de atração de uma molécula presente na superfície de um fluido; (b) sentidos de atração de uma molécula abaixo da superfície do fluido. Modificado de Hewitt, 2002.

Magdassi (2003) aborda que a tensão superficial das tintas a jato pode ser controlada principalmente pelo uso de solventes e surfactantes. Esse parâmetro irá depender de cada componente presente na tinta, podendo variar com o projeto de cada sistema de impressão. Calvert (2001) adverte que o uso de surfactantes em altas concentrações pode fazer com que a tinta escorra para os bicos de impressão. Uma tensão superficial mínima para tintas de cartucho corresponde a cerca de  $35 \text{ mN.m}^{-1}$ .

c) Densidade relativa: esse parâmetro é dado pela razão entre a densidade da amostra avaliada e a densidade de um fluido de referência. Também chamada de gravidade específica, a avaliação dessa característica geralmente emprega água como líquido comparativo (SCHETZ E ALLEN, 1999). As equações (1) e (2) demonstram como ocorre o cálculo com o fluido de referência.

$$D_R = \frac{\rho_a}{\rho_r} \quad \left| \begin{array}{l} D_R \text{ densidade relativa} \\ \rho_a \text{ densidade da amostra} \\ \rho_r \text{ densidade de referência} \end{array} \right. \quad (1)$$

A densidade da amostra, segundo Kotz *et al.* (2008), é dada pela massa dividida pelo volume, como demonstrado na equação (2).

$$\rho_a = \frac{m}{v} \quad \left| \begin{array}{l} \rho_a \text{ densidade da amostra} \\ m \text{ massa da amostra} \\ v \text{ volume da amostra} \end{array} \right. \quad (2)$$

d) pH: está relacionado com a concentração de íons de hidrogênio, correspondendo ao potencial hidrogeniônico de uma solução. Quanto maior a concentração de íons de hidrogênio, mais baixo será o pH. Sendo assim, o pH irá medir a acidez, a neutralidade ou a alcalinidade de uma solução. A escala para medição divide-se em 14 unidades. Valores de 0 até 7 demonstram o aumento da acidez, 7 é considerado o ponto neutro, unidades de 7 até 14 indicam um valor crescente no grau de alcalinidade (BAER, 2005). De acordo com Magdassi (2003), o pH é o principal responsável pela solubilidade dos pigmentos e corantes nas tintas. O efeito da solubilidade pode ser verificado pela utilização de aglutinantes poliméricos que são insolúveis a um pH baixo, mas solúveis a um pH alto.

Baer (2005) dispõe de outros aspectos referentes às tintas para impressão. Os principais atributos são:

- Grau de moagem: atributo relativo à forma e tamanho das partículas no veículo da tinta, é a análise granulométrica dos pigmentos. No subcapítulo 2.4.1 é feito um aprofundamento maior sobre esse aspecto.

- *Tack* ou mordente: capacidade de aderir ao suporte de impressão sem se separar em partes. Para Pezzolo (2009), o mordente é utilizado quando a tinta não se fixa adequadamente em um suporte. A maioria dos mordentes é de origem mineral como, por exemplo, o alúmen (sulfato duplo de alumínio e potássio) -  $KAl(SO_4)_2$  - sais de ferro, cromo ou sais de estanho. O processo resume-se na elaboração de uma solução juntando as tintas com as substâncias descritas;

- Tom de massa: intensidade da cor observada em um grande volume de tinta. Segundo Amber (1983), o tom depende do comprimento de onda, da luz, da matiz, do brilho e da saturação;

- Poder de cobertura: capacidade de cobrir uniformemente todos os pontos de um produto impresso;

- Transparência: capacidade de deixar a tinta transparecer sobre o impresso;

- Brilho: capacidade de refletir a luz;

- Tempo de secagem: tempo necessário para a tinta secar no produto no qual foi aplicada. Pode ocorrer o uso, principalmente, de luz UV caso não ocorra a volatilização rápida do veículo da tinta.

#### 2.4.1 Viscosidade das tintas

Para a Farmacopeia Brasileira (2010), a viscosidade é a resistência ao deslocamento de parte das moléculas de um líquido sobre as moléculas vizinhas, advindo do atrito interno causado por forças de coesão. Reig *et al.* (2012) colocam que a viscosidade de uma tinta está diretamente relacionada com a sua temperatura. Quanto maior for a temperatura, menor será a viscosidade. Na Tabela 1 pode-se observar essa variação para a água. As tintas devem estar adequadas a um determinado intervalo de viscosidade de maneira à fluir adequadamente pelos bicos de impressão.

Tabela 1 - Variação da viscosidade da água com relação ao aumento de temperatura.

<i>Temperatura (°C)</i>	<i><math>\eta</math> (mPa.s)</i>
15	1,140
16	1,110
17	1,082
18	1,055
19	1,029
20	1,004
21	0,980
22	0,957
23	0,936
24	0,915
25	0,895

Fonte: Farmacopeia Brasileira, 2010.

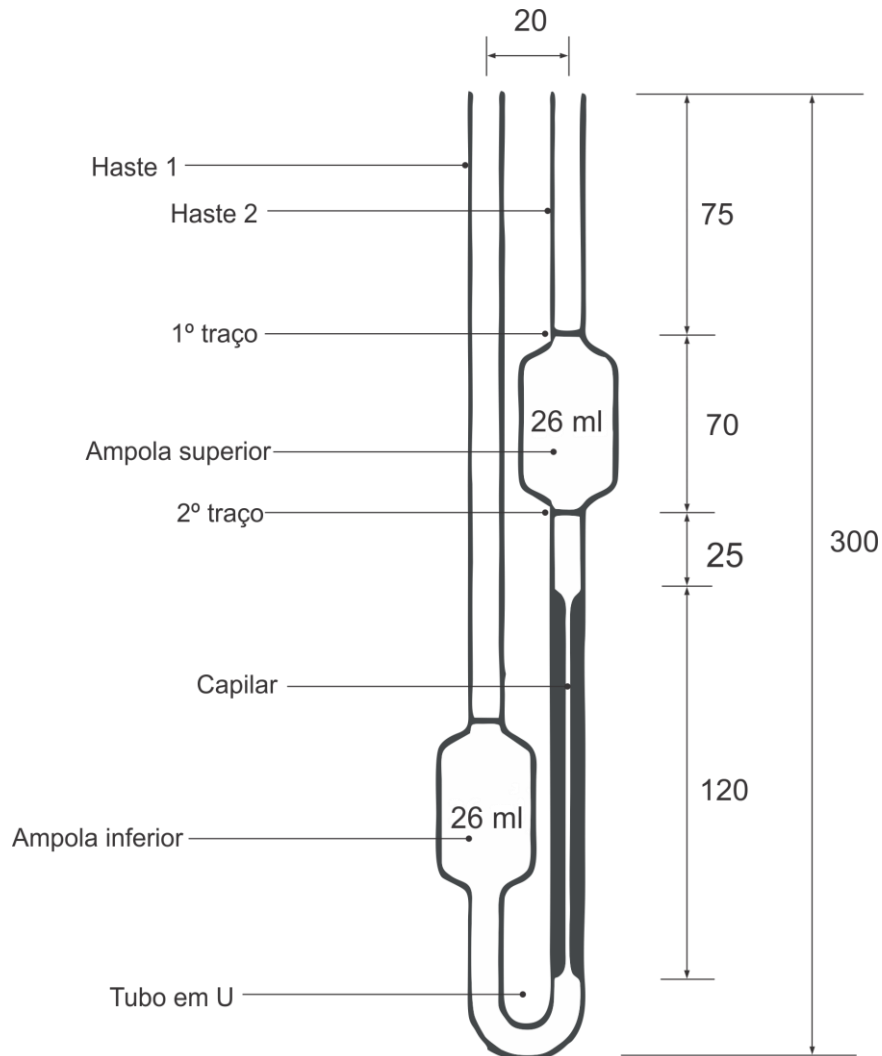
Magdassi (2003) esclarece que a viscosidade é controlada pela presença e concentração de aditivos poliméricos, surfactantes, composição do solvente e flocculação. As tintas para impressoras a jato são, em geral, fluídos newtonianos que mantêm sua constante de viscosidade ao serem aplicadas em diferentes taxas de cisalhamento. A viscosidade dessa espécie de tintas é bastante baixa, geralmente menor que 20 mPa.s. No caso das tintas para cartucho termoelétrico chega a ser menor que 3 mPa.s. Calvert (2001) propõe que no geral impressoras DOD podem assumir o valor mínimo de 2 mPa.s de viscosidade e que algumas, dependendo do projeto do equipamento, podem alcançar altos valores de até 100 mPa.s.

Quanto menor a viscosidade, maior a tendência à sedimentação de partículas. O tamanho e a densidade dos pigmentos ou corantes influenciam na decantação, ou seja, o uso de partículas menores e menos densas está relacionado com o bom desempenho do cartucho. Um fator que também pode contribuir para que as partículas não sedimentem é o uso de tintas sólidas, que ao entrarem na cabeça de impressão, por intermédio da aplicação de calor, tornam-se líquidas (MEGDASSI, 2003).

Conforme a Farmacopeia Brasileira (2010) existem diversos métodos de mensurar a viscosidade. Pode-se utilizar, por exemplo, o viscosímetro de Ostwald, Ubbelohde, Baumé ou Engler que medem o tempo de vazão dos fluídos através de um capilar, um viscosímetro de Höppler que afere o tempo de queda de uma esfera imersa na amostra, ou um viscosímetro de Brookfield que mensura a resistência dos líquidos com relação ao movimento rotativo (cisalhamento) de eixos metálicos imersos.

Para esse estudo foram adotados dois tipos de viscosímetros: de Ostwald e de Brookfield. Segundo a Farmacopeia Brasileira (2010) o modelo de Ostwald, também conhecido como viscosímetro de escoamento, é formado por um tubo dobrado em U, no qual em uma das hastes há uma ampola recipiente inferior que designa o fluído para um capilar. Depois de passar pelo capilar, uma ampola, na segunda haste, é preenchida com o líquido. O calibre do viscosímetro pode variar para a determinação de diferentes viscosidades. Para escolher o calibre ideal, o tempo de escoamento da amostra, do primeiro ao segundo traço indicados na vidraria não deve ser inferior a 30 segundos. A Figura 11 apresenta uma ilustração para o viscosímetro de Ostwald.

Figura 11 - Ilustração do viscosímetro de Ostwald.

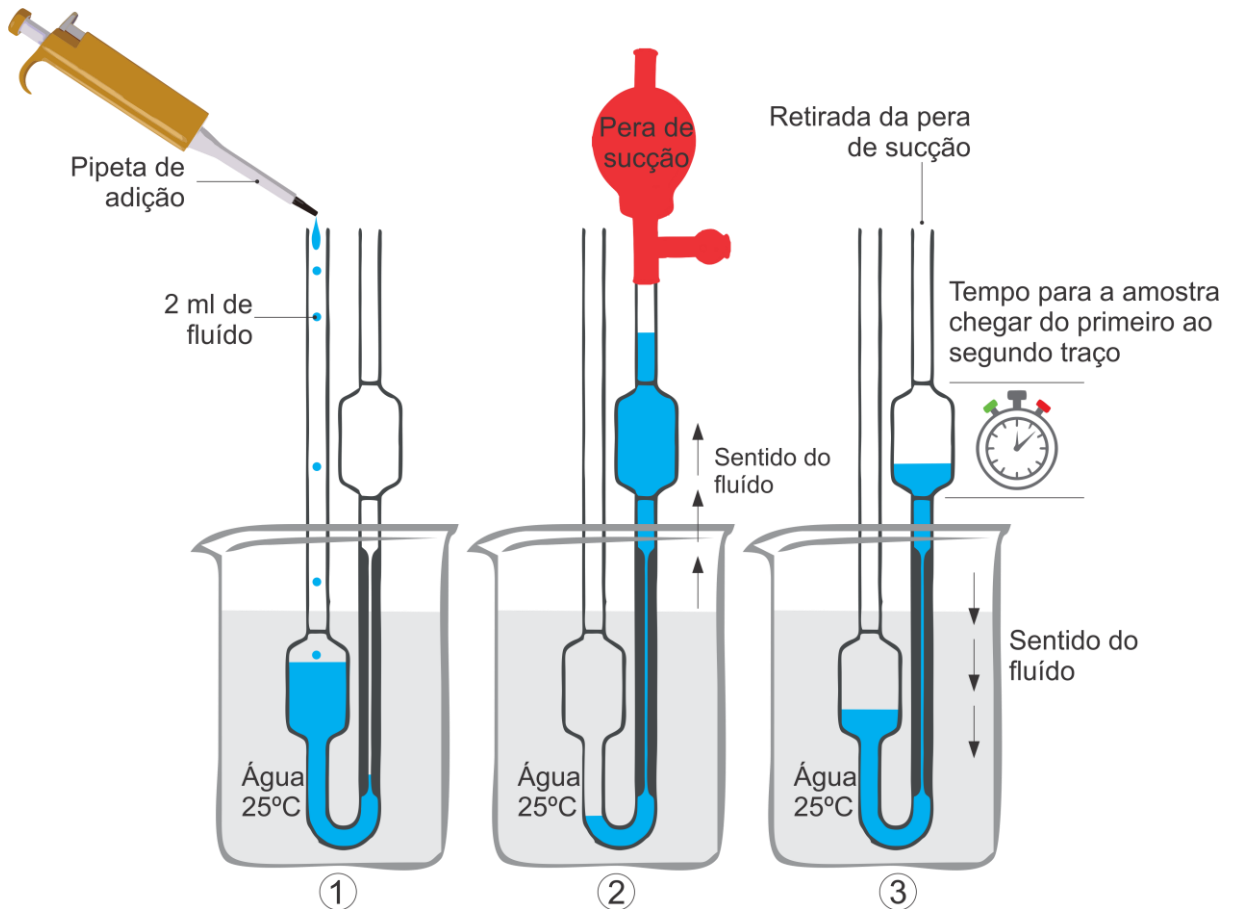


Dimensões em mm. Modificado de Farmacopeia Brasileira, 2010.

Depois de escolher o viscosímetro adequado, deve-se posicioná-lo em um recipiente com água à temperatura ambiente (aproximadamente 25°C), cuidando para manter o aparelho na posição vertical. O fluido deve ser pipetado em uma quantidade que preencha a ampola inferior até passar da sua metade, pela haste 1 do tubo em U. Na haste 2 é posicionada uma pera de sucção que puxa o líquido pelo capilar, preenchendo a segunda ampola, passando pelos dois traços indicados na vidraria. Retira-se então a pera e após a passagem do líquido acima do primeiro traço, mensura-se o tempo que o menisco do fluido leva para sair da primeira e atingir a segunda marcação. Na Figura 12 são mostradas as etapas desse procedimento.



Figura 12 - Esquema ilustrativo do procedimento de análise para o viscosímetro de Ostwald.



(1) 2 ml da amostra são pipetados na haste 1; (2) a amostra é puxada para a haste 2 por uma pera de sucção acima do primeiro traço; (3) a pera é retirada e o tempo para o menisco da amostra chegar do primeiro ao segundo traço é mensurado por um cronômetro de precisão.

Para calcular a viscosidade da amostra é utilizada a equação (3), na qual deve-se conhecer as seguintes variáveis: viscosidade da água, tempo de escoamento da água, tempo de escoamento da amostra, densidade da amostra e densidade da água.

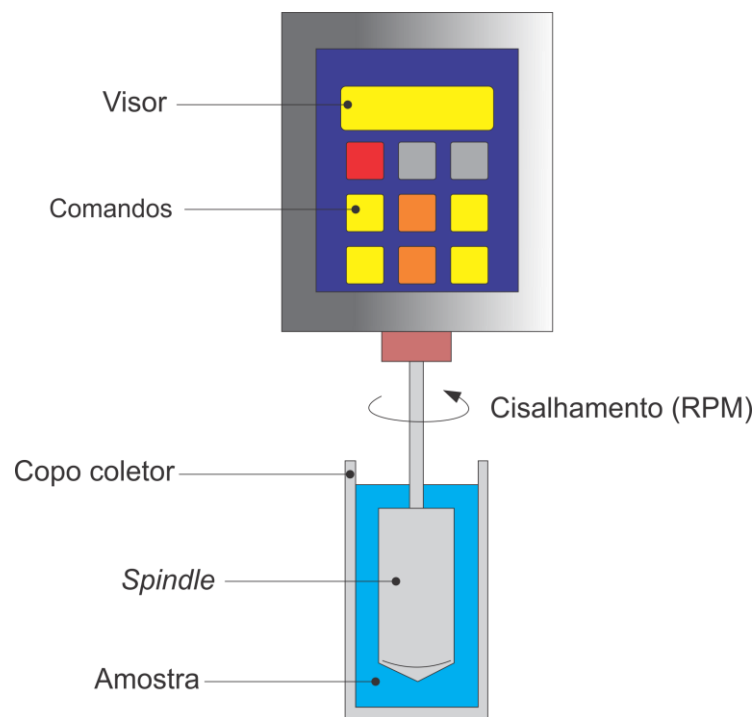
$$\eta_s = \eta_w \frac{t_s \rho_s}{t_w \rho_w}$$

$\eta_s$	=	viscosidade da amostra
$\eta_w$	=	viscosidade da água
$t_s$	=	tempo de escoamento da amostra
$t_w$	=	tempo de escoamento da água
$\rho_s$	=	densidade da amostra
$\rho_w$	=	densidade da água

(3)

O viscosímetro de Brookfield, também denominado viscosímetro de cisalhamento, de acordo com a Farmacopeia Brasileira (2010), mensura a viscosidade por meio da força necessária para girar uma haste com uma ponta de formato conhecido (do inglês, *spindle*) no fluido testado. A amostra deve ser posicionada em um copo coletor até a marca desejada. Na sequência, utilizando um *software* específico, programa-se o aparelho, estipulando-se o tipo de *spindle* e diferentes rotações (RPM) em relação ao tempo (Figura 13).

Figura 13 - Viscosímetro de Brookfield.



Uma mola presente no interior no equipamento sofre deformação, provocada pela resistência do material à rotação do *spindle*. O resultado da deformação é lido por um sensor de cisalhamento. O viscosímetro informa o percentual de torque, a viscosidade, a tensão de cisalhamento, a taxa de cisalhamento e a temperatura do ambiente.

O cisalhamento corresponde à deformação causada pelo deslocamento das camadas de um fluido quando submetido a uma tensão. O valor da força empregado para a deformação informa a tensão de cisalhamento. Concomitante, a taxa de cisalhamento advém da relação entre a aplicação de uma velocidade (RPM) e a variação da altura do líquido (BARNES, HUTTON E WALTERS, 1989).
















## 2.4.2 Tamanho e geometria das partículas na tinta

Uma abordagem importante a ser realizada, ainda no universo das tintas para impressão a jato, é o tamanho das partículas presentes no sistema. Mendel *et al.* (1999) discutem a aplicação de corantes ou pigmentos pela indústria da impressão. Assim como proposto anteriormente por Batista (2007), Mendel *et al.* (1999) destacam a preferência por tintas à base de corantes devido à alta qualidade de impressão, mas também enfatizam a pouca durabilidade da cor se comparada com a aplicação de pigmentos.

Entretanto, há cerca de quinze anos, tintas contendo pigmentos com tamanho de partículas de aproximadamente 50 nm vêm sendo produzidas e aplicadas com a mesma qualidade dos corantes que se diluem nos veículos. Segundo Mendel *et al.* (1999), as tintas mais comuns comercializadas para o processo a jato possuem tamanhos de partículas entre 100 e 200 nm. Os autores indicam, ainda, que a dimensão máxima aceita para o funcionamento pleno do sistema é de 400nm. Magdassi (2003), Bermel e Bugner (1999) e Calvert (2001) informam que as dimensões das partículas aceitas para as tintas do processo a jato situam-se em grandezas entre 100 e 400 nm e que reduzir o tamanho das partículas em 50 nm representa uma melhor qualidade de impressão e melhor funcionamento do sistema.

Sobre a geometria das partículas, Fazenda (2000) propõe que, num aspecto geral, podem se aproximar de formatos esféricos, cúbicos, nodulares (irregularmente esféricas), aciculares (forma de agulhas ou bastões) ou lamelares (formato semelhante a folhas). A Figura 14 mostra um esquema da morfologia das partículas.

Figura 14 - Possíveis formatos de partículas nas tintas.

Esféricas	Nodulares	Cúbicas	Aciculares	Lamelares	
					Primárias
					Agregados
					Aglomerados

Fonte: Fazenda, 2000.

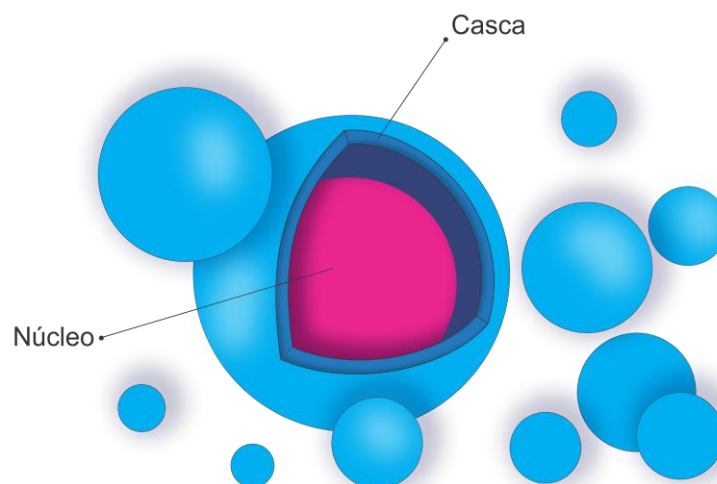
Essa morfologia se deve à natureza química e ao processo de obtenção das partículas. Os pigmentos industriais encontram-se misturados, podendo conter agregados e aglomerados de partículas.

## 2.5 Microcápsulas

Gosh (2006) conceitua que a ideia de encapsular está presente na natureza. Basta uma rápida observação sobre alguns sistemas micro e macrométricos como sementes, ovos de pássaros ou mesmo células, para tornar a premissa verdadeira. A natureza utiliza materiais de encapsulamento como forma de proteção.

Microencapsular consiste em utilizar um processo químico, físico-químico ou físico-mecânico para gerar um tipo de casca, ao qual se dá o nome de microcápsula. As microcápsulas possuem formas irregulares, apresentando-se muitas vezes em configuração esférica com tamanho micrométrico. Produzir um microinvólucro é definido como a técnica de revestir partículas sólidas, gotículas de líquidos ou bolhas de gás com uma cápsula. A finalidade desse processo é promover a interação de dois materiais: um que formula a casca e outro que formula o núcleo, como pode ser visualizado na Figura 15 (GOSH, 2006). Thies (2003) considera que o objetivo de encapsular é controlar de alguma forma o comportamento do transporte de massa. Destarte, a casca deve controlar a difusão do material de núcleo.

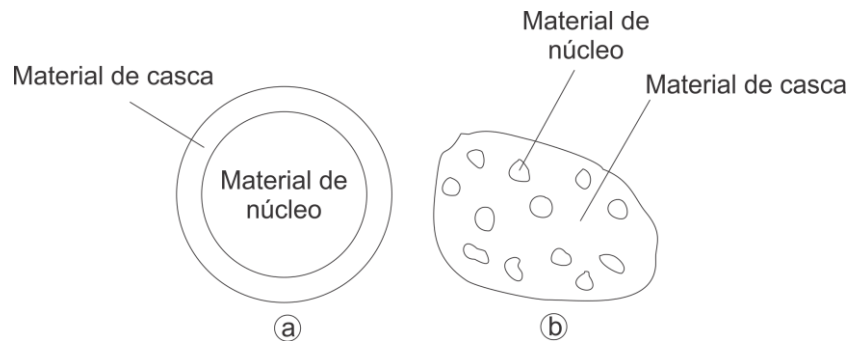
Figura 15 - Esquema ilustrativo representando a casca e o núcleo das microcápsulas.



Por meio do microencapsulamento é possível combinar um conjunto de propriedades propostas por diferentes materiais. Mesmo compostos orgânicos e inorgânicos podem ser ajustados para “operarem” juntos por meio do uso de cápsulas. A casca é considerada inerte por não reagir com o material interno (GOSH, 2006). Os materiais ativos (núcleo) podem ser drogas, enzimas, tintas, óleos, fragrâncias, água ou sais. (YOU *et al.*, 2010).

Na Figura 16 observa-se a representação de duas estruturas básicas para microinvolúculos. Na sequência será proposto um detalhamento maior relacionado à morfologia dessas micropartículas.

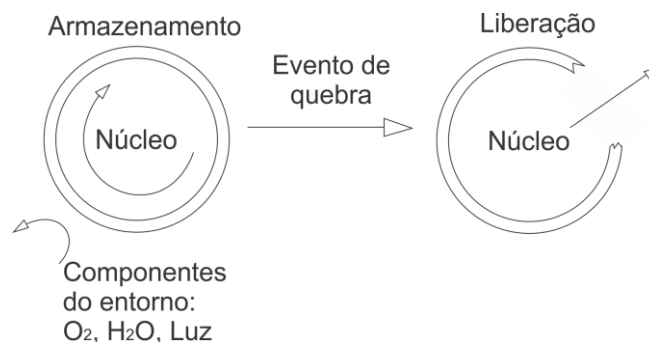
Figura 16 - Estruturas básicas das cápsulas.



(a) cápsula com um único núcleo; (b) cápsulas com vários núcleos. Modificado de Thies, 2003.

Complementando, a Figura 17 demonstra a finalidade do uso das cápsulas, através do evento de liberação do material ativo. A quebra pode ocorrer por intervenção mecânica ou pela degradação ocasionada pelos componentes do entorno, tais como:  $O_2$ ,  $H_2O$  e luz (THIES, 2003). Para Madene *et al.* (2006), a quebra ainda pode acontecer devido à temperatura, pH, solubilidade e difusão.

Figura 17 - Quebra da cápsula.



Modificado de Thies, 2003.

O material da casca pode ser polimérico, cerâmico ou gelatina (utilizada principalmente pela indústria farmacêutica e alimentícia). São esses materiais que conferem as propriedades físicas, químicas, mecânicas e a forma de aplicação das cápsulas. O núcleo representa a parte que irá promover a finalidade dos envoltórios, devido à quebra da casca e liberação do material interno. Para Thies (2003), o núcleo pode ser chamado de: agente ativo, material de preenchimento, fase interna ou carga.

É importante ressaltar que nem sempre é necessária a quebra dos envoltórios para a liberação do núcleo. No caso das partículas cerâmicas, onde essa categoria de materiais é caracterizada por ser porosa, o núcleo pode ser liberado com o tempo pelos poros da casca. Substâncias aromáticas representam bem essa situação, sendo expelidas aos poucos sem a degradação dos invólucros (GHARSALLAOUI *et al.* 2007). Filipovic *et al.* (2009) discute que a porosidade das microcápsulas pode, também, advir do modelo de crescimento por agregação proposto por Bogush e Zukoski (1991). Nesse, é descrito que a formação das microcápsulas acontece pela agregação de partículas primárias que são nucleadas em uma solução supersaturada, produzindo, assim, uma estrutura porosa. Partículas primárias de sílica são utilizadas por estes dois últimos autores para demonstrar esse procedimento. Os poros podem ser fechados durante a reação devido ao processo de dissolução e reprecipitação. A presença de poros, o tamanho, o formato e a distribuição, podem ser controlados modificando-se os parâmetros de síntese. Segundo Hu *et al.* (2007), do mesmo modo que Gharsallaoui *et al.* (2007), a porosidade da casca das microcápsulas está relacionada com a natureza do material utilizado para a síntese. Filipovic *et al.* (2009) propõe um estudo sobre a estrutura porosa de micropartículas de sílica formuladas por TEOS e silicato de sódio. As partículas obtidas com TEOS apresentaram, de acordo com o trabalho, poros com tamanho médio de 4 nm e as partículas obtidas com silicato de sódio, poros com dimensão média de 20 nm. Hu *et al.* (2007) faz a obtenção de microcápsulas de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>), informando que, a porosidade das cápsulas dá-se pela característica inicial porosa do material precursor.

De acordo com Vandegaer (1974) e Thies (1987 e 2003), materiais ativos podem ser pequenas partículas sólidas, gotículas de um líquido ou bolhas de gás na qual a casca das cápsulas tende a ser muito fina, sendo formulados por um único ou por vários reagentes.

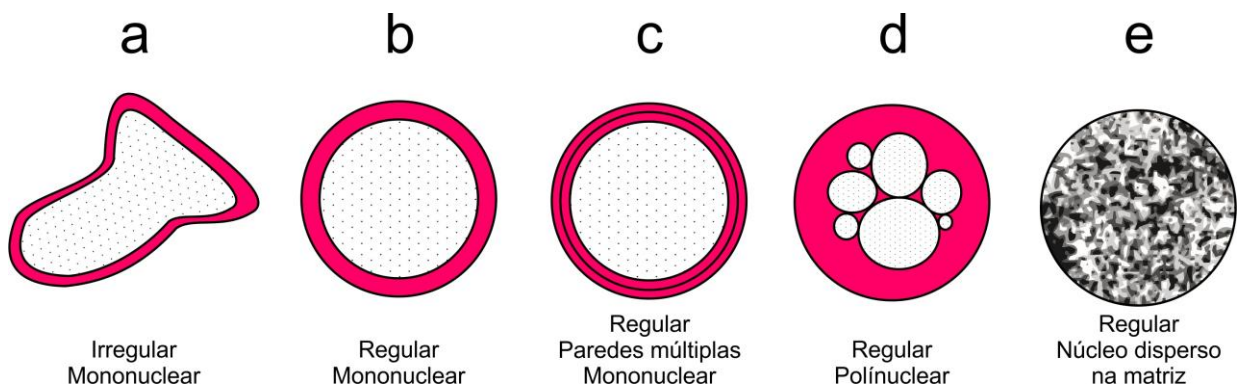
Para o design, conforme as propostas de Deasy (1984) e Gouin (2004), algumas das propriedades mais relevantes das microcápsulas estão relacionadas

com os seguintes fatores: controle da liberação de substâncias, encobrimento de sabores e odores desagradáveis, proteção do material de núcleo da oxidação e da degradação causada pela luz e umidade, retenção de substâncias voláteis, mudanças de estado (ex.: sólido - líquido), dentre outras. O substrato no qual as cápsulas serão inseridas, de preferência, deve ser fibroso, poroso ou oco, uma vez que sem essas condições, as cápsulas apresentam maior dificuldade em aderir aos materiais aplicados - ancoramento mecânico (GOSH, 2006).

### 2.5.1 Morfologia das microcápsulas

As cápsulas podem ter geometrias e estruturas diferentes. Essas são geralmente voltadas para formas esféricas, mas podem assumir morfologias variadas, dependendo dos reagentes, processos e tempo utilizados para a produção (GHOSH, 2006). Essa proposição pode ser melhor constatada na Figura 18.

Figura 18 - Morfologia das microcápsulas.



(a) representa microcápsulas irregulares, são disformes, sem um padrão, assumem qualquer formato; (b) mostra as microcápsulas regulares com formato aproximando-se do esférico; (a), (b) e (c) são as microcápsulas mononucleares que possuem a casca ao redor de um único núcleo; (d) apresenta as polinucleares que tem vários núcleos dentro da casca; (e) é o encapsulamento de uma matriz onde o material fica distribuído dentro do invólucro, ou seja, o material de casca e núcleo ficam misturados homogeneamente; (c) podem ocorrer ainda microcápsulas mononucleares com várias paredes.

Modificado de Gibbs *et al.*, 1999.

O formato e o tamanho estão sujeitos a alterações, em virtude dos materiais e métodos de obtenção adotados (GHARSALLAOUI *et al.* 2007). Sendo assim, as cápsulas podem apresentar formas regulares ou irregulares, ser mononucleares, polinucleares ou dispersas na matriz.

## 2.5.2 Métodos de obtenção de microcápsulas

Para Gosh (2006), Benita (2005) e Silva *et al.* (2003), os métodos para a produção de cápsulas dividem-se em: químicos, físico-químicos e físico-mecânicos. No Quadro 1 são apresentados esses processos.

Quadro 1 - Métodos de obtenção de microcápsulas.

Processos químicos	Processos físico-químicos	Processos físico-mecânicos
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Polimerização interfacial</li> <li>• Polimerização por sistema emulsionado</li> <li>• Polimerização por Miniemulsão</li> <li>• Polimerização por sistema suspenso</li> <li>• Policondensação</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Coacervação simples e complexa</li> <li>• Montagem de Camada-por-camada</li> <li>• Encapsulamento Sol-gel</li> <li>• Microencapsulamento assistido - supercrítico CO<sub>2</sub></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Spray-drying</li> <li>• Múltiplos bicos de pulverização</li> <li>• Revestimento de leito fluidizado</li> <li>• Técnicas por centrífuga</li> <li>• Encapsulamento a vácuo</li> <li>• Encapsulamento eletrostático</li> </ul>

Modificado de Gosh, 2006 e Benita, 2005.

Nesse trabalho são aplicadas as técnicas de polimerização por miniemulsão, correspondente aos processos químicos do Quadro 1, para as microcápsulas poliméricas; e sol-gel, relativo aos processos físico-químicos, também mostrados no Quadro 1, para as cerâmicas. Na sequência é exposto um desdobramento desses dois métodos. Contudo, há necessidade de explanar de forma mais detalhada o método de polimerização de forma geral para melhor compreensão da complexidade da polimerização por miniemulsão.

### 2.5.2.1 Polimerização

Bourgeat-Lami e Duguet (2006) propõem a polimerização para a obtenção de microcápsulas por sistemas heterofásicos. Esses podem ser definidos como sistemas que contêm duas fases, nas quais o resultado, um polímero ou monômero de partida, encontra-se na forma de uma dispersão fina em um líquido imiscível. Os sistemas



podem ser água-em-óleo ou óleo-em-água, sendo esse segundo preferido para a escala industrial. Também para Kage *et al.* (2002), a polimerização por sistemas heterofásicos ocorre pela reação de dois monômeros dissolvidos em dois solventes distintos e imiscíveis, esses reagem formando o polímero da casca das cápsulas.

Durante o desenvolvimento da pesquisa, observou-se que os autores diferem consideravelmente quanto aos termos e definições sobre os processos de microencapsulamento.

Vários autores, como Benita (2005), Gosh (2006), Landfester (2006), Shukla (2006), Bourgeat-Lami e Duguet (2006), Shekhar (2010) e Wiley & Sons (2005), descrevem os processos de polimerização para a obtenção de microcápsulas. Gosh (2006), considera três tipos de polimerização: por suspensão, por dispersão e por emulsão. Já Bourgeat-Lami e Duguet (2006) acrescentam, além desses três, a precipitação e a miniemulsão. Outros autores, como Hong e Park (1999), Schork e Guo (2008) agregam aos tipos de polimerização o termo *in situ* (do latim, no lugar). *In situ*, no campo das microcápsulas, refere-se a sínteses moleculares que ocorrem através de misturas onde a polimerização se dá na superfície do material a ser encapsulado (SHEKHAR, 2010).

Wiley & Sons (2005) e Benita (2005), junto ao termo *in situ*, propõem o termo interfacial. Dessa forma, para esses autores, a polimerização é interfacial *in situ*, pois a casca se forma na interface do material de núcleo e do fluido onde está suspensa, como representado na Figura 19. Técnicas como a suspensão, dispersão ou emulsão são, por esses autores, consideradas como interfaciais. Por outro lado, autores como o caso de Hincal e Kas (2000) e Odian (2004), explicam que a polimerização interfacial é a reação que ocorre na interface de duas fases imiscíveis e não na interface do material de núcleo e do fluido de suspensão.

Figura 19 – Etapas da formação da casca das microcápsulas por métodos de polimerização.

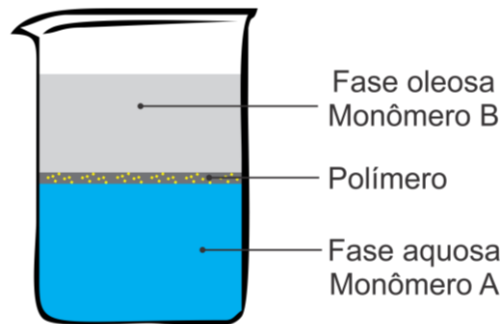


Partículas esféricas de polímero formando a casca das microcápsulas. Modificado de Su e Schlangen, 2012.

Assim, observa-se que a escolha da técnica a ser empregada depende do estado inicial da mistura, da cinética da polimerização, do mecanismo de formação das partículas e do tamanho e formato finais do polímero (BOURGEAT-LAMI E DUGUET, 2006).

Posto isso, quanto a polimerização interfacial, adotou-se a definição de Hincal e Kas (2000), na qual a reação dos monômeros ocorre entre uma fase solúvel em água e outra solúvel em óleo. Após a dissolução dos monômeros em suas respectivas fases, a parte oleosa é inserida na aquosa, onde está o material que formará o núcleo das cápsulas, tal como esquematizado na Figura 20.

Figura 20 - Processo de polimerização *in situ* interfacial.



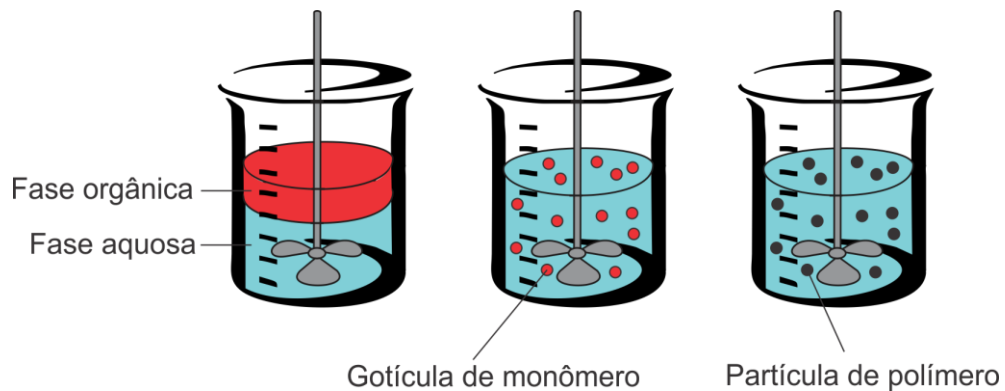
Fina película de polímero formada na interface das fases aquosa e oleosa. Modificado de Hincal e Kas, 2000 e Odian, 2004.

Segundo Bourgeat-Lami e Duguet (2006), Machado *et al.* (2007) e Rohr *et al.* (1999), a polimerização por suspensão é utilizada para grandes volumes de reagentes. As duas fases do sistema, uma aquosa e outra oleosa (fase orgânica) ficam em suspensão, ou seja, a fase orgânica ficará sobreposta à fase aquosa como mostrado na Figura 21. O monômero utilizado para iniciar a reação e o polímero formado pelos grupos funcionais do monômero devem ser insolúveis em água. O polímero terá a configuração de pequenas esferas. Gotículas são formadas e mantidas em suspensão através de agitação e uso de estabilizadores macromoleculares dissolvidos em água, tais como polímeros de baixa massa molar. As gotículas atrairão as pequenas esferas formadas pelo polímero para compor a casca das microcápsulas.

Bourgeat-Lami e Duguet (2006) acrescentam que a polimerização por suspensão é inadequada para polímeros que possuem temperatura de transição

vítrea baixa. Segundo Hagstrand *et al.* (1999) a temperatura de transição vítrea da resina melamina-formaldeído transita de 130 até 180°C dependendo da taxa molar dos componentes.

Figura 21 - Esquema para a polimerização por suspensão.

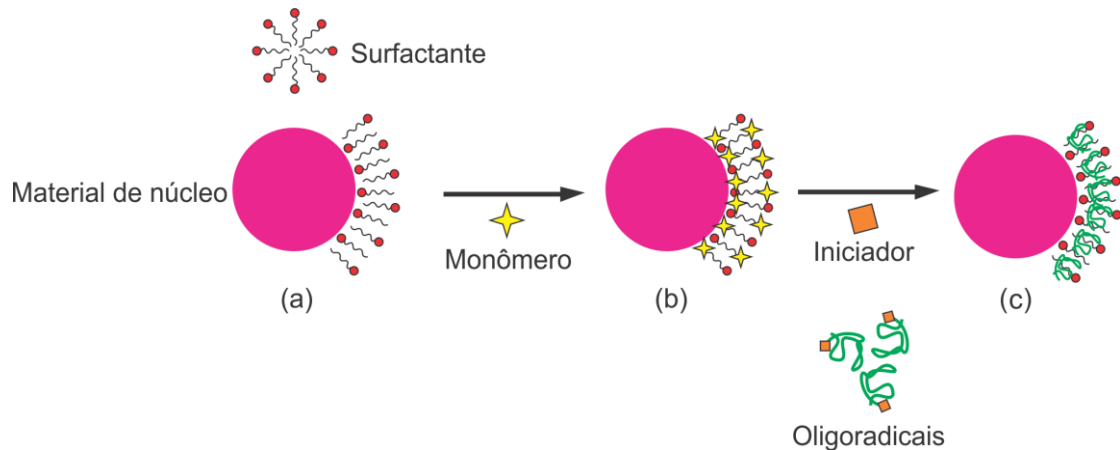


Modificado de Bourgeat-Lami e Duguet, 2006.

Já a polimerização por emulsão baseia-se na formação de partículas poliméricas a partir de um monômero que é dissolvido mecanicamente, com auxílio de um surfactante, na fase externa de uma emulsão (BOURGEAT-LAMI E DUGUET, 2006). A Figura 22 apresenta um esquema sucinto da formação de uma microcápsula por sistema emulsionado. Bourgeat-Lami (2002) propõe que o surfactante adere na superfície do material a ser encapsulado formando micelas no entorno (Figura 22a). O monômero utilizado irá solubilizar nas micelas formadas (Figura 22b) e, em seguida, ocorrerá a polimerização por meio do monômero aplicado e dos radicais livres advindos dos oligômeros (Figura 22c). Oligômeros, de acordo com Lucas *et al.* (2001), são polímeros com peso molecular reduzido e formados por poucas partes, o seja, contêm aproximadamente 10 monômeros.

O tamanho das cápsulas obtidas pelo método de emulsão é geralmente menor do que as obtidas para o método por sistema suspenso, estando entre diâmetros de 0,05 até 1  $\mu\text{m}$  (BOURGEAT-LAMI E DUGUET, 2006).

Figura 22 - Esquema da formação das microcápsulas por polimerização por emulsão.



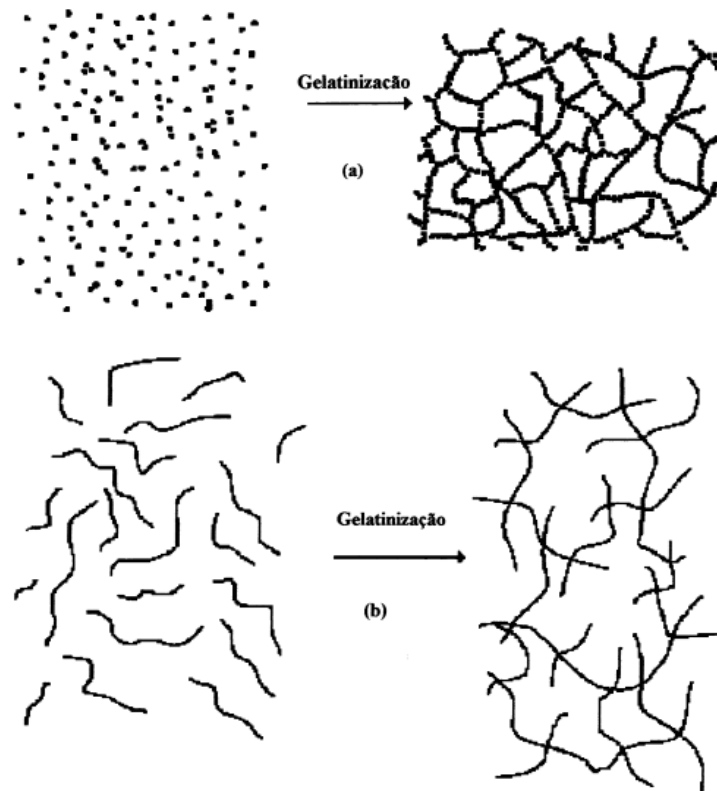
(a) o surfactante adere na superfície do material a ser encapsulado formando micelas no entorno, (b) o monômero utilizado irá solubilizar nas micelas formadas, (c) ocorre a polimerização por meio do monômero aplicado e dos radicais livres advindos dos oligômeros. Modificado de Bourgeat-Lami, 2002.

Portanto, a polimerização por miniemulsão, descrita por Schork e Guo (2008), Landfester (2006) e Bourgeat-Lami e Duguet (2006) é um sistema em suspensão onde as partículas poliméricas utilizadas possuem dimensões submicrométricas obtidas por uma alta taxa de cisalhamento. O uso de ultrassom ou homogeneizadores de alta pressão é característico do processo de miniemulsão, onde o iniciador pode ser qualquer óleo solúvel em água, geralmente sendo solubilizado pela ação de um surfactante. Ou seja, toda miniemulsão é uma emulsão onde o ultrassom ou um homogeneizador promove a redução do tamanho das gotículas na suspensão.

#### 2.5.2.2 Processo sol-gel

As cápsulas cerâmicas dessa pesquisa foram obtidas pelo método sol-gel. Esse procedimento ocorre pela transição do sistema sol para o sistema gel. O termo sol pode ser entendido como partículas em escala coloidal (entre 1 e 100 nm) dispersas estavelmente em um líquido. Logo, o termo gel indica um sistema formado por uma estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou por cadeias poliméricas (gel polimérico) que promovem a imobilização da fase líquida sol. Sendo assim, géis coloidais são formados pela associação unidimensional de partículas primárias (ALFAYA E KUBOTA, 2002). A Figura 23 traz uma representação da gelatinização através da transição do sistema sol para o sistema gel.

Figura 23 - Gelatinização: transição do sistema sol para o sistema gel.



Esquema da transição sol-gel: (a) formação de gel particulado e (b) formação de gel polimérico.  
Fonte: Alfaya e Kubota, 2002.

Para Benvenuti *et al.* (2009), os resultados da utilização do método sol-gel são materiais híbridos formados pela combinação de componentes orgânicos e inorgânicos. O processo, segundo o autor, complementando Alfaya e Kubota (2002), ocorre pela formação de uma rede polimérica inorgânica, na qual há a transição da fase líquida para a fase sólida.

No decorrer do processo, as reações de gelificação levam à formação de um estado sol, que se caracteriza por apresentar oligômeros que formarão cadeias de dimensões coloidais e partículas primárias dispersas. A evolução desse processo forma o estado gel que apresenta conectividade entre as unidades de dimensões coloidais, formando uma rede tridimensional, entrelaçada macroscopicamente observável (BENVENUTTI *et al.*, 2009).

Os principais reagentes utilizados para a transição das fases são geralmente alcóxidos de silício ou de metais como: alumínio, titânio ou zircônio. Os materiais híbridos que utilizam a sílica como componente inorgânico são os que possuem maior aplicação. Com o uso desse precursor é possível um controle refinado do processo, no que diz respeito ao tamanho e forma das partículas, distribuição dos poros e área

superficial, pois a velocidade das reações com a sílica é mais lenta. Nesse sentido, é possível, com esse tipo de precursor, a produção de catalizadores, carreadores de fármacos, sensores eletroquímicos, dispositivos ópticos e revestimentos protetores (BENVENUTTI *et al.*, 2009).

O processo sol-gel permite a obtenção de cerâmicos à temperatura ambiente e com controle da estrutura a nível molecular, possibilitando, dessa forma, características físicas e químicas singulares. São algumas delas: alta homogeneidade e pureza, materiais com diferentes configurações (fibras, filmes, membranas e pós), economia de energia devido ao processamento a baixas temperaturas, que também possibilitam o uso de enzimas, proteínas e anticorpos, e ainda maior transmissão óptica (BENVENUTTI *et al.*, 2009; ALFAYA E KUBOTA, 2002).

### **2.5.3 Tipos de microcápsulas, aplicações e estudos**

Conforme a temática dessa pesquisa, são fundamentadas algumas das aplicações e propriedades mais relevantes de microcápsulas voltadas para o melhoramento de produtos.

Sistemas que mudam de cor vêm sendo aplicados há algum tempo em produtos como rótulos de embalagens, na área médica e de segurança, em roupas de banho e camisetas. Encapsular materiais que mudam de cor é uma forma de mantê-los protegidos do ambiente externo. A técnica mais aplicada para a produção das cápsulas é a polimerização interfacial utilizando ureia ou melamina-formaldeído como precursores da casca. Existem dois tipos de materiais que mudam de cor: os termocrômicos e os policrômicos (LACASSE E BAUMANN, 2004).

A diferença entre o material poli e termocrômico está no tipo de interferência sofrida e na resposta emitida. Os policrômicos exibem sua cor em resposta à luz UV ou fontes similares. Os termocrômicos são materiais que alteram sua cor de acordo com a mudança de temperatura. Alguns dos exemplos mais comuns de aplicação são: marcas de bebidas quentes ou frias estampadas em embalagens, folhetos e xícaras (MARINKOVIC *et al.*, 2005). Para Lacasse e Baumann (2004), os pigmentos mais utilizados para a exibição das características termocrômicas são as espirolactonas, concomitante uma das substâncias mais empregadas como material policrômico é o óxido de ferro (III).

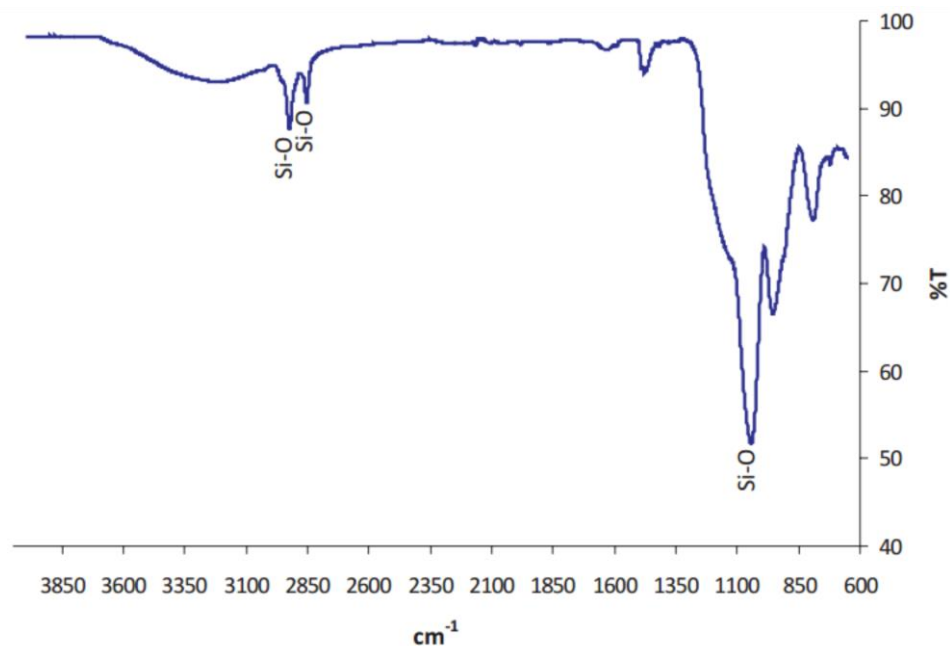
Microencapsular corantes se mostra como uma boa alternativa, pois auxilia numa maior estabilidade por parte da substância. Além disso, melhora a aderência quando as cápsulas são impregnadas em algum material e expostas a ciclos de lavagem. A técnica, ainda, otimiza propriedades foto e termocrômicas, aumentando o rendimento dos pigmentos luminescentes (MAHLTIG, 2005).

Duarte *et al.* (2010), por exemplo, fizeram uso de microcápsulas fluorescentes de rodamina B aplicadas em ágatas com gravações a laser. O intuito da pesquisa foi fazer uma análise da capacidade da gema em conter microcápsulas policrômicas na superfície modificada pelo laser e ponderar os benefícios da união de uma substância fluorescente com a ágata. Os resultados mostraram que é possível fazer a inserção de cápsulas nas cavidades criadas pelo laser, gerando assim oportunidade para a criação de desenhos luminescentes na superfície das gemas.

Pedrotti Júnior *et al.* (2010) expõem resultados referentes à avaliação por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) e análise termogravimétrica (TGA) para microcápsulas cerâmicas contendo a substância luminescente rodamina B como material de núcleo.

Na Figura 24 é apresentado o espectro para as microcápsulas cerâmicas de rodamina B.

Figura 24 - Espectro de FT-IR de microcápsulas contendo rodamina B.

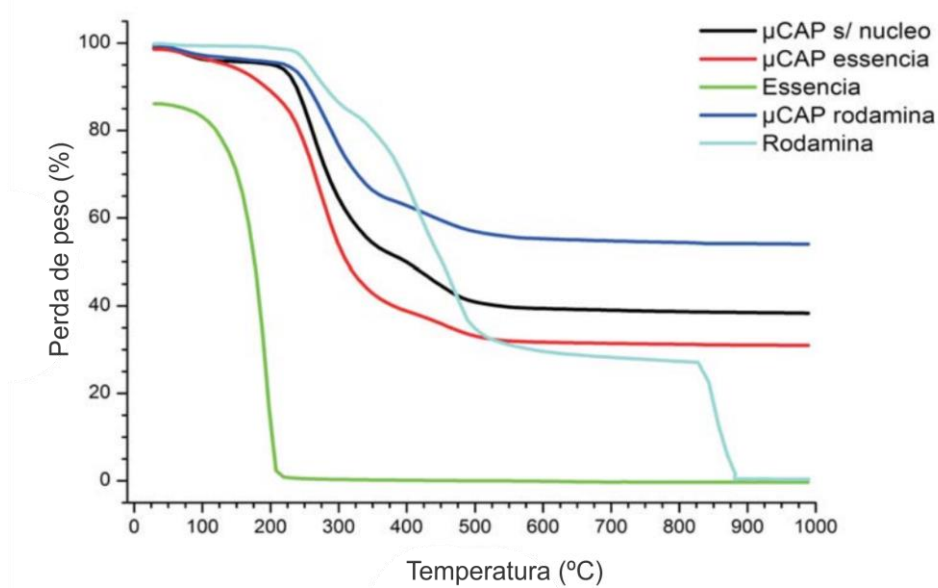


Fonte: Pedrotti Júnior *et al.*, 2010.

No espectro, pode-se observar as bandas indicadas por Pedrotti Júnior *et al.* (2010) referentes à sílica ( $\text{SiO}_2$ ) que compõe o tetraetil ortosilicato (TEOS), precursor cerâmico usado pelos autores para formular as micropartículas.

No mesmo estudo, mediante a Figura 25, Pedrotti Júnior *et al.* (2010) trazem um comparativo entre a perda de massa em relação ao aumento de temperatura (TGA) para as cápsulas vazias, para microcápsulas com óleo essencial, para óleo essencial puro, para microcápsulas de rodamina B e para a rodamina B pura.

Figura 25 - Gráfico de análise termogravimétrica.



Modificado de: Pedrotti Júnior *et al.*, 2010.

Outro tipo muito comum de cápsulas são as aromáticas. Para Nelson (2002), apenas o processo de encapsulamento é capaz de manter uma fragrância por mais tempo em uma peça de tecido, se levado em consideração o uso e os ciclos de lavagem pelos quais o item é submetido. A casca oferece aos óleos maior estabilidade quanto à dispersão no meio. Hamester *et al.* (2008), por exemplo, propõem para o melhoramento do design a construção de um brinquedo com propriedades olfativas intensificadas pelo processo de encapsulamento. Para os experimentos utilizou tecidos como suporte, expondo-os a testes de lavagem.

Conforme Wolffenbuttel (2011), óleos essenciais são compostos voláteis produzidos por plantas para a perpetuação das espécies. Ou seja, são substâncias químicas que desempenham a função de autodefesa, para atrair polinizadores como



borboletas, abelhas e pássaros. Para Rhind (2012), os óleos essenciais são extraídos pela prensagem de espécies vegetais.

Os óleos essenciais são formulados por vários componentes químicos, podendo, muitas vezes, exceder o número de 300 constituintes. O óleo essencial puro é comercializado por um valor muito elevado e possui muitas aplicações, tais como: elementos aromáticos em perfumes, cosméticos e alimentos (WOLFFENBUTTEL, 2011).

Um terceiro tipo de cápsula proposto, contém elementos para o combate de fogo como material de núcleo. Retardantes de chamas podem ser aplicados em artigos têxteis pelo uso de microcápsulas. Apesar de afetar em partes a pega dos objetos, pois sua suavidade é reduzida, produtos para fins militares têm sido desenvolvidos em larga escala com essa tecnologia. Uma das aplicações mais comuns é feita em tendas de barracas militares. Esse modelo de objeto deve ser leve, forte, durável e a aplicação não deve ocasionar irritação na pele e nos olhos (NELSON, 2002).

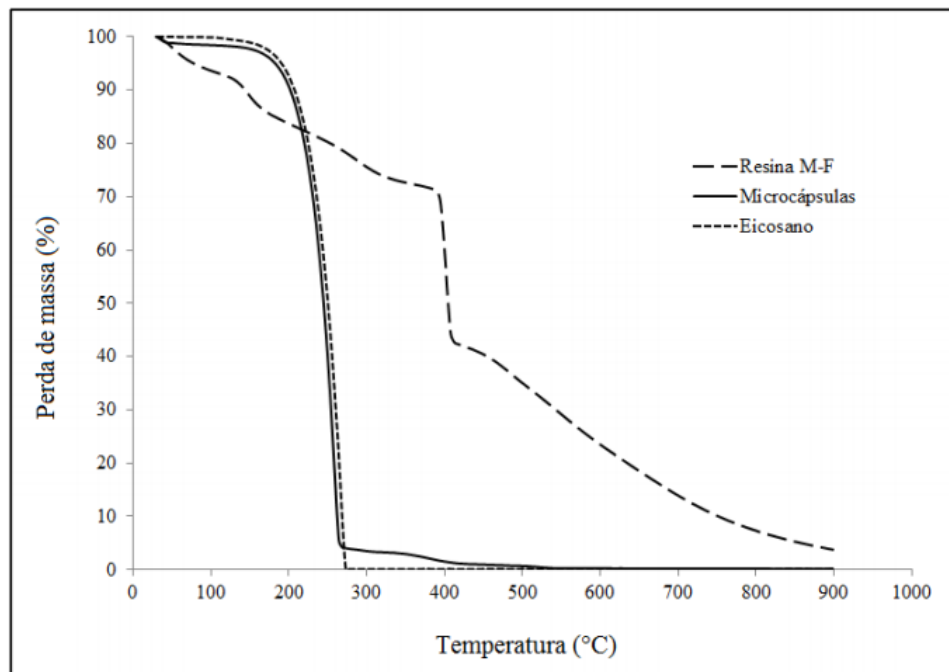
Lacasse e Baumann (2004) propõe que retardantes de chamas podem ser encapsulados utilizando uma resina de acetato de polivinila. A resina funciona como uma forma de adesivo para vincular as cápsulas ao substrato escolhido. As cápsulas interagem bem com tecidos de fibra natural como o de algodão, com tecidos de fibras mistas como o de algodão e poliéster ou o de algodão e *nylon*, por exemplo. Um retardante de chamas muito empregado, junto da tecnologia de microencapsulamento, com casca de polietileno tereftalato (PET), é o vinil trietoxissilano, um tipo de silicone que reduz a combustão.

Uma quarta categoria de envoltórios apresentada, consiste em microcápsulas que contém materiais de mudança de fase como núcleo. A principal característica dos materiais com controle de temperatura é sua capacidade de mudar de estado, do sólido para o líquido, absorvendo ou repelindo calor. Essa tecnologia é chamada de “materiais de mudança de fase” - do inglês *Phase Change Materials* (PCMs). Os materiais mais comuns utilizados como núcleo das microcápsulas para esse fim são as parafinas. Algumas cápsulas, como as depositadas em fibras de tecido, geralmente, aderem com o auxílio de algum material de recobrimento, como resinas poliméricas. Desse modo, é possível propor que a principal função dessa tecnologia baseia-se em proteger o corpo do frio ou do calor (MARINKOVIC *et al.*, 2005).

O ConforTemp®, uma tecnologia desenvolvida pela NASA, é uma das aplicações mais conhecidas de PCMs por meio do uso de cápsulas. O ConforTemp® é aplicado em uma série de produtos como tênis, botas para alpinistas, uniformes militares, bancos de carros, cuecas, espumas, luvas, dentre outros (MARINKOVIC *et al.*, 2005).

Marcuzzo (2012), por exemplo, fez a utilização de microcápsulas de eicosano ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{CH}_3$ ) em espumas de poliuretano buscando melhorias no conforto térmico de assentos voltados para indivíduos com deficiência física. O eicosano “é um composto parafínico atóxico, não corrosivo e quimicamente inerte.” O projeto consistiu em uma avaliação do comportamento térmico das microcápsulas inseridas nos poros das espumas. Para isso, fez-se uso de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise granulométrica, FT-IR, TGA, calorimetria exploratória diferencial (DSC) e Termografia. A Figura 26 apresenta o gráfico gerado para o estudo de Marcuzzo (2012) relativo à TGA da resina melamina-formaldeído, do eicosano e das microcápsulas formadas por esses componentes.

Figura 26 - Termograma da resina melamina-formaldeído, do eicosano e das microcápsulas formadas.



Fonte: Marcuzzo, 2012.

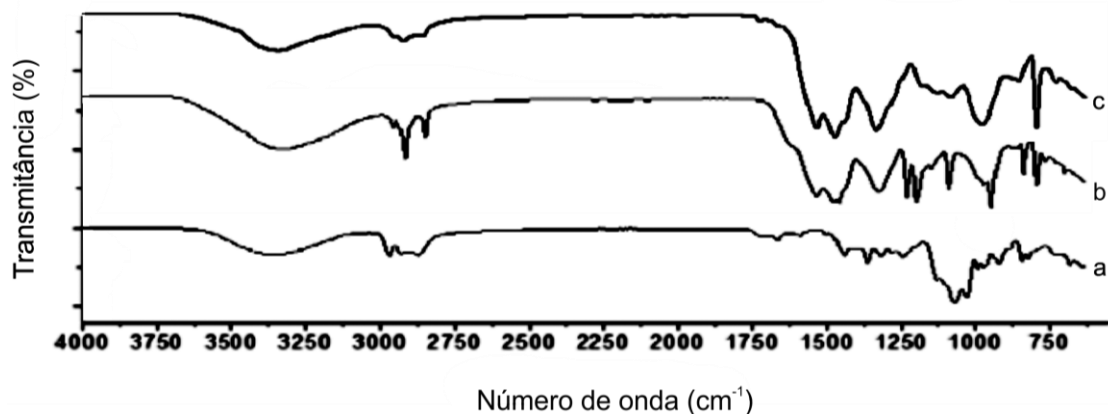
Com o termograma, a autora discorre que as microcápsulas poliméricas de eicosano possuem duas etapas de perda de massa. Iniciam a degradação em 180°C indo até 285°C e a partir de 285°C é decomposta a resina M-F constituinte da casca.

Outro estudo importante envolvendo aspectos relacionados com microcápsulas fundamenta-se na quantificação dos componentes para o processo e nos tipos de reagentes aplicados, como por exemplo, análise das variações com diferentes surfactantes. Escobar *et al.* (2011) desenvolveram pesquisa sobre a variação molar de melamina com relação ao formaldeído e a aplicação de surfactantes distintos para ponderar a formação das cápsulas. Para o processo, Escobar *et al.* (2011) utilizaram análises de FT-IR, MEV e TGA.

Os parâmetros testados pelos autores mostraram a possibilidade de redução das dimensões das cápsulas. Na pesquisa foram testados os seguintes surfactantes: SLS, CTAB, Tween 20 e Tween 80. Também foram aplicadas variações de massa molar de melamina com relação ao formaldeído (M:F): 1:3 usando SLS, CTAB, Tween 20 e Tween 80; 1:4 e 1:6 usando Tween 80. As menores cápsulas (271 nm) foram obtidas com a variação de 1:6 (M:F) usando o Tween 80.

A Figura 27 mostra os espectros de infravermelho obtidos por Escobar *et al.* (2011) para o óleo essencial de frutas vermelhas puro, para a resina de melamina-formaldeído e para as microcápsulas obtidas com o Tween 80 para a taxa de 1:6.

Figura 27 - Espectroscopias de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR).



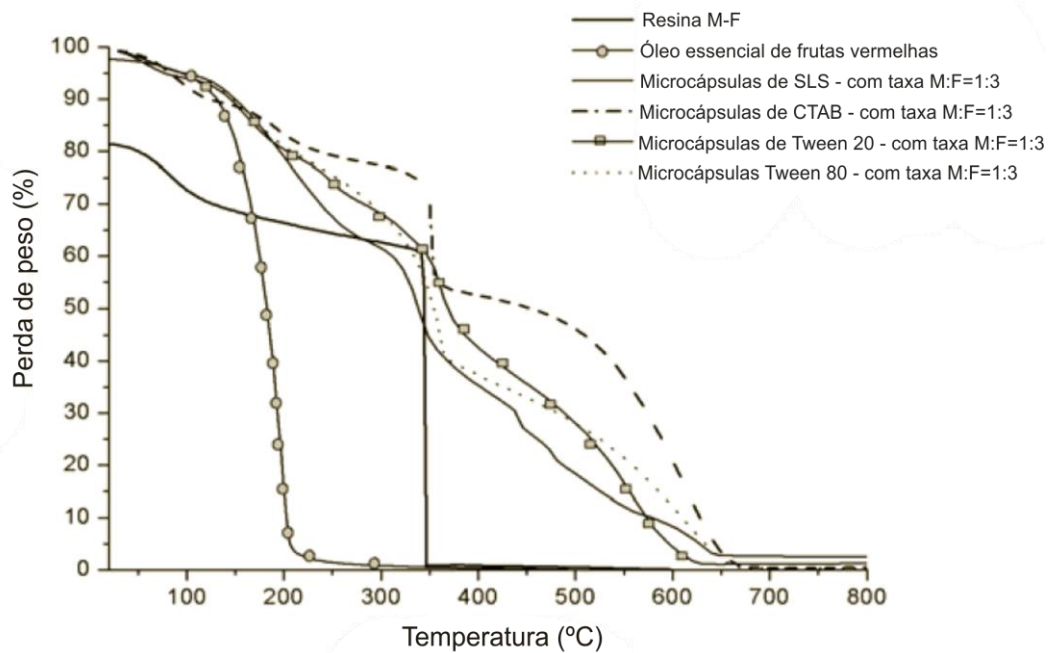
(a) óleo essencial de frutas vermelhas; (b) resina melamina-formaldeído; (c) microcápsulas utilizando o surfactante Tween 80 em uma taxa de M:F=1:6. Modificado de Escobar *et al.*, 2011.

Com base no gráfico, Escobar *et al.* (2011) propõem que o óleo essencial de frutas vermelhas (Figura 27a) e a resina melamina-formaldeído (Figura 27b), nas bandas de absorção entre 3450 e 3300  $\text{cm}^{-1}$ , possuem o grupo N-H relativo às amins. Na banda entre 2920 e 2852  $\text{cm}^{-1}$  situa-se o pico referente aos compostos alifáticos C-H, bem destacado para o óleo (Figura 27a) e para a resina (Figura 27b), e não tão pronunciado para as microcápsulas (Figura 27c). Entre 1750 e 750  $\text{cm}^{-1}$ , pode-se

observar a semelhança entre alguns picos do espectro da resina (Figura 27b) e das microcápsulas (Figura 27c).

A Figura 28 corresponde ao termograma usado por Escobar *et al.* (2011) para demonstrar a degradação dos produtos do estudo.

Figura 28 - Termograma para os testes com os reagentes e o experimental de Escobar *et al.* (2011).



Fonte: Escobar *et al.*, 2011.

Pelo termograma, as microcápsulas obtidas com o Tween 80, para a taxa molar de 1:3 (taxa usada para a análise termogravimétrica), possuem curva de perda de massa até 246°C e sua decomposição dá-se somente em 356°C (ESCOBAR *et al.*, 2011).

## 2.6 Papel

Segundo Alava e Niskanen (2006), o papel possui uma estrutura em rede, formada por fibras de celulose que podem ser unidas por cozimento e vertidas sobre uma placa para montagem planar. Collaro (2000) enfatiza que o papel é um composto de fibras vegetais processadas em água. Para a produção, é formada uma pasta que será secada e prensada para virar folhas ou rolos. Baer (2005) apresenta uma imagem ilustrativa (Figura 29), baseada em microscopias, da organização das fibras vegetais nesse tipo de material.

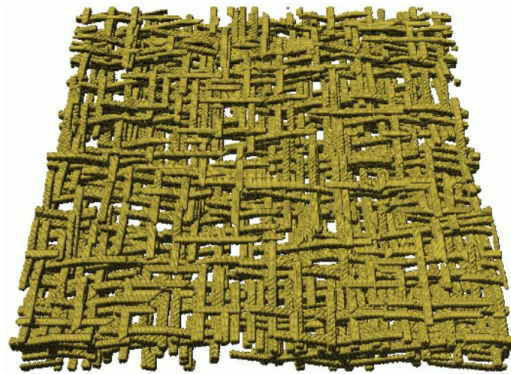
Figura 29 - Estruturas de fibras celulósicas observadas ao microscópio.



Fonte: Baer, 2005.

Em paralelo, Alava e Niskanen (2006) demonstram através da Figura 30 a construção tridimensional via *software* de uma secção do papel. O modelo foi feito com base em fibras organizadas. Essa situação ocorre em papéis nos quais o processo de fabricação se predispõe a alinhar as fibras, na maioria dos papéis as fibras estão tramadas como na Figura 29, de forma desorganizada.

Figura 30 - Rede de fibras 2D construído com o modelo de deposição de fibras 3D.



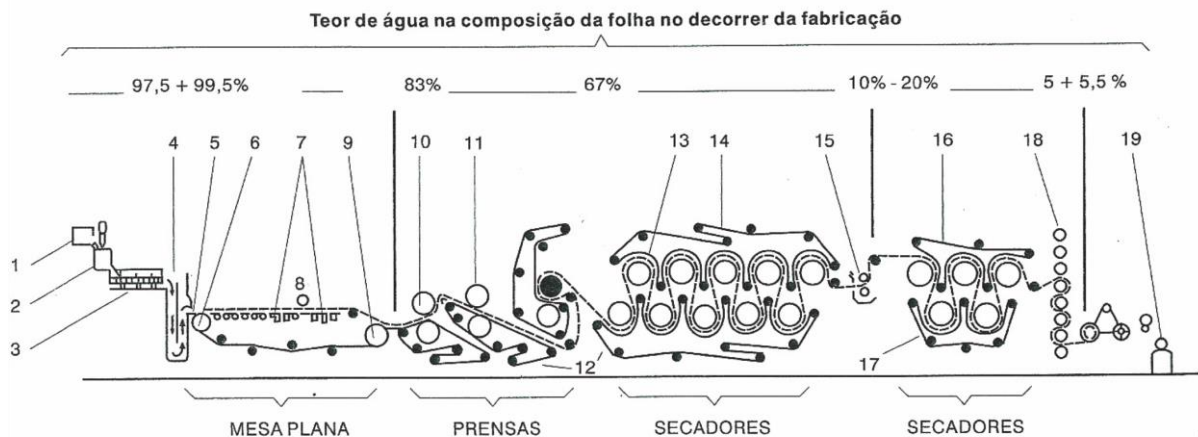
Fonte: Alava e Niskanen, 2006.

A fabricação do papel, hoje, ainda é feita nas chamadas máquinas contínuas. Esse tipo de equipamento foi desenvolvido em 1799 pelo francês Nicholas-Louis Robert, junto do tipógrafo Saint-Léger Didot. O aparato utilizava trapos de tecido como matéria prima, pois na Europa, até o século XVIII, linho, algodão e cânhamo eram materiais com as características fibrosas necessárias em abundância para a fabricação. Em 1804 os irmãos ingleses Henry e Sealy Fourdrinier, através da aquisição da patente da máquina continua francesa, desenvolveram um projeto similar, em proporções maiores, para a produção em escala industrial. Somando-se a isso, o americano Benjamin Tilghman, em 1867, aprimorou a técnica para a produção

da pasta de madeira, substituindo os trapos de tecidos que eram usados até então. A iniciativa ocorreu com a inserção das fibras vegetais em uma solução ácida para o cozimento (BAER, 2005).

Para Baer (2005), a máquina contínua recebe esse nome devido ao processo ininterrupto no qual a pasta de madeira, depositada em uma tela (peneira) sem fim, junto de outras substâncias, é transformada em um lençol contínuo de papel. Cada tipo de papel recebe substâncias relativas às suas especificações de produção. De acordo com Ghose e Chinga-Carrasco (2013), essas substâncias, na maioria das vezes, servem para preencher as fibras de papel e reduzir os custos (deixando de usar até 40% da polpa de madeira), mas também melhoram sua qualidade, tornando o papel mais liso e opaco. Como informa Baer (2005), esses preenchedores geralmente são componentes de origem mineral, tais como: caulim, talco, dióxido de titânio ou sulfato de bário. Quando a pasta entra no equipamento, há presença em média de 97% de água em sua composição. Após a passagem pelas prensas revestidas com feltro e por vários cilindros aquecidos atinge valores entre 4 e 7% de água. A Figura 31 detalha o funcionamento de uma máquina contínua.

Figura 31 - Representação esquemática de uma máquina contínua do tipo Fourdrinier (mesa plana) para a fabricação do papel.

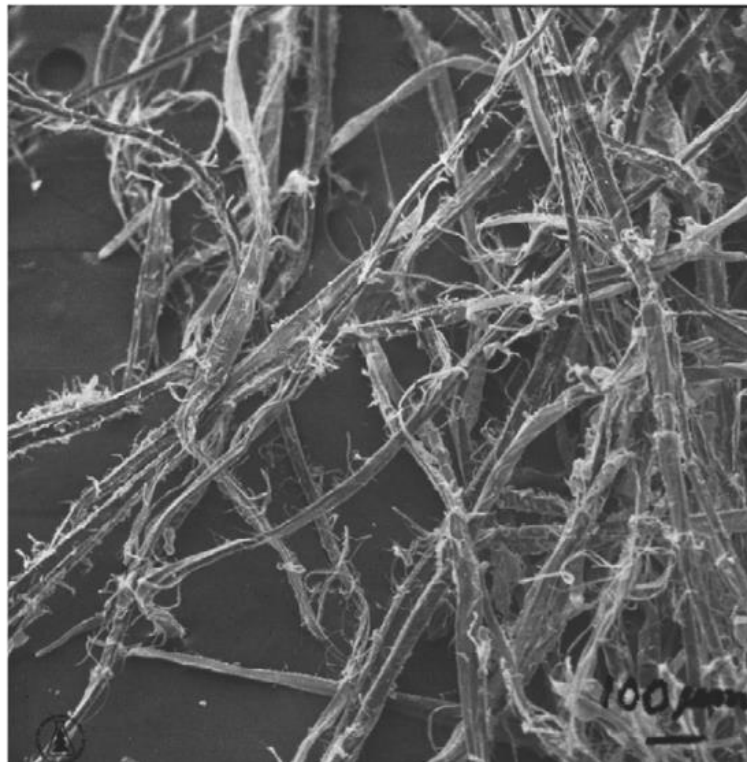


(1) Chegada da pasta; (2) Caixa de mistura da pasta; (3) Depuração da pasta; (4) Caixa de entrada da pasta; (5) Saída reguladora do fluxo; (6) Cilindro de início da tela; (7) Caixas de sucção; (8) Rolo-bailarino; (9) Cilindro de sucção; (10) Prensas; (11) Prensas; (12) Esteira de feltro; (13) Cilindros secadores aquecidos; (14) Esteira de feltro; (15) Prensa colante; (16) Esteira de feltro; (17) Esteira de feltro; (18) Pensa de alisamento; (19) Enrolamento da bobina. Fonte: Baer, 2005.

A pasta de madeira, que entrará na máquina contínua, também chamada por Ghose e Chinga-Carrasco (2013) de polpa de madeira, é formada por dois processos:

um mecânico e outro químico. O processo mecânico ocorre pela trituração e pulverização das toras de madeira (Figura 32). O processo químico acontece pela mistura do pó fino obtido do processamento mecânico com água e soluções ácidas (sulfitos) ou alcalinas (soda e sulfato). As substâncias ácidas ou alcalinas livram a pasta de agentes incrustantes, os quais unem as fibras celulósicas, tal como a lignina. Após esse método, apenas a metade do volume de madeira usado no início do processo tornar-se-á papel. Substâncias como cloro, soda caustica, dióxido de cloro e dióxido sulfúrico são utilizadas para branquear o papel. A última etapa da produção da polpa consiste na refinação. Esse procedimento mecânico visa deixar a semipasta com a maior pulverização possível após o procedimento químico, transformando-a na chamada pasta inteira, na qual ainda serão adicionados aditivos como materiais de carga, cola e corantes (cada tipo de papel possui aditivos característicos). Em seguida será formado o lençol contínuo de papel. A Figura 33 dispõe um esquema para os digestores da madeira, detalhando esse processo.

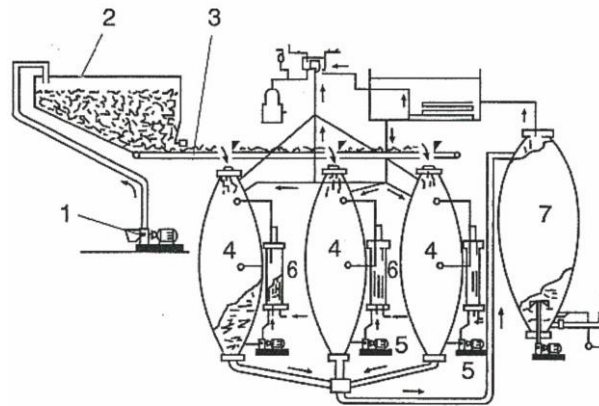
Figura 32 - Micrografia das fibras de madeira triturada.



Fonte: Alava e Niskanen, 2006.



Figura 33 - Digestores para obtenção da celulose.



O transportador pneumático (1) leva os cavacos para o silo (2). Em seguida, os cavacos são conduzidos pela esteira (3) para as autoclaves (4). Os reagentes químicos são mantidos em contínua circulação pelas bombas (5), aquecidos com vapor sob pressão e finalmente são introduzidos nos feixes de tubulação (6). No término da reação, a massa é descartada em um recipiente difusor (7). No fundo deste a massa será diluída com lixívia recuperada, enquanto o vapor é eliminado pela parte de cima. Fonte: Baer, 2005.

Para Monteiro *et al.* (2008), o caulim e o carbonato de cálcio são utilizados como as principais substâncias de carga e/ou cobertura dos papéis. Carvalho (1997) também discute as aplicações de caulim ou carbonato de cálcio na indústria papelreira. Segundo os autores, o caulim é o produto resultante do beneficiamento da caulinita. O principal formulador é um silicato de alumínio hidratado de fórmula  $Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8$ . Concomitante, o carbonato de cálcio pode advir de duas origens: natural ou precipitado. O natural é formado por calcita e sua fórmula química é  $CaCO_3$ . O carbonato de cálcio precipitado é alcançado pela hidratação da cal ( $CaO$ ), de onde vem o produto:  $Ca(OH)_2$ , que passará por carbonatação ( $CO_2$ ).

No Brasil, as árvores mais utilizadas para a produção da pasta de madeira são o *pinus* e o eucalipto. O *pinus* produz uma pasta de fibras longas que conferem ao papel maior resistência e durabilidade. Contrariamente, o eucalipto possui fibras curtas que formam uma estrutura mais compacta, com menos poros, contudo mais frágil e com pouca resistência mecânica (BAER, 2005).

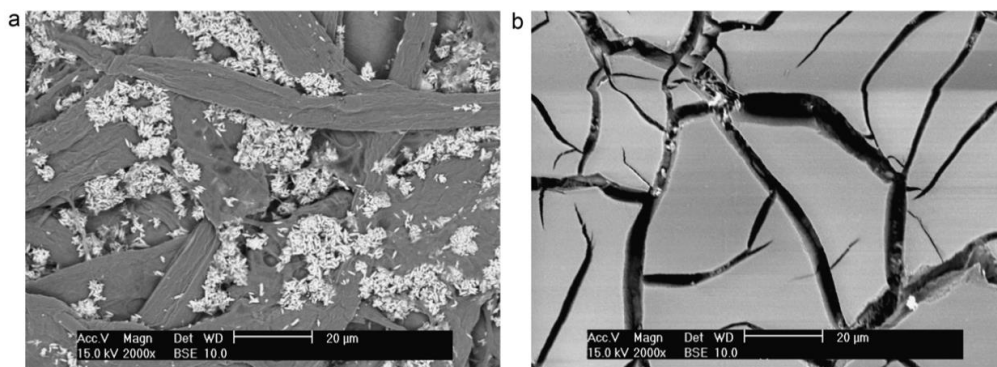
Samyn *et al.* (2011) discorrem que substratos de papel são amplamente utilizados nos mais diferentes campos do saber devido à elevada força, flexibilidade, baixo custo e potencial de reciclagem. Possuem uma estrutura complexa na qual há presença de unidades celulósicas distribuídas em várias camadas, formadas por



moléculas, fibrilas, fibras e redes de fibras. Essa estrutura também é notada na superfície do papel, onde propriedades relativas a uma boa impressão, como ação capilar, secagem da tinta e absorção são observadas. A qualidade do papel e suas propriedades interfaciais dependem da topografia da superfície, a qual tem uma estrutura multicamadas que pode ser alterada por revestimento ou calandragem.

Samyn *et al.* (2011) expõem a Figura 34 com microscopias eletrônicas de varredura de um substrato de papel com e sem revestimento.

Figura 34 - Microscopias eletrônicas de varredura de papel com e sem revestimento.

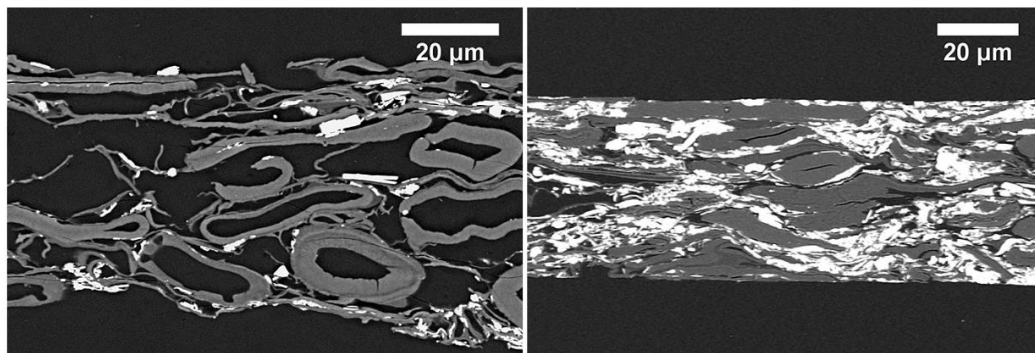


(a) substrato de papel não revestido; (b) revestimento com nanopartículas em substrato de papel.

Fonte: Samyn *et al.*, 2011.

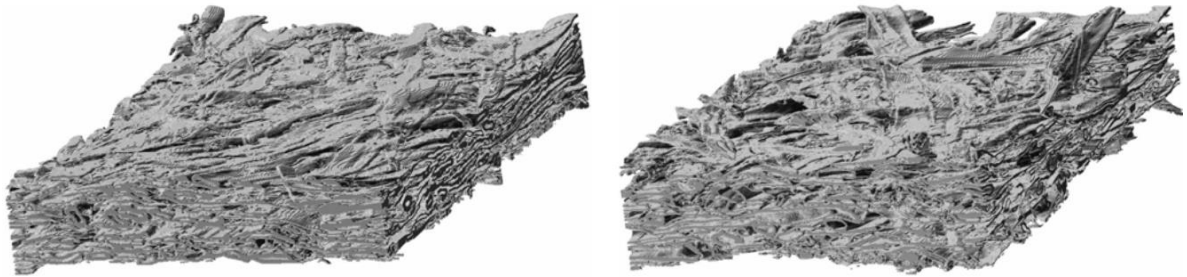
Ghose e Chinga-Carrasco (2013) propõe, na Figura 35, um corte transversal de um papel do tipo jornal e um corte transversal de um papel que passou por processo de alta calandragem. Os elementos brancos são indicados como substâncias de carga e/ou cobertura. Alava e Niskanen (2006) fazem uma construção tridimensional da mesma situação na Figura 36

Figura 35 - Corte transversal do papel.



Na esquerda, corte transversal de um papel jornal, na direita, corte transversal de um papel que passou por um processo de alta calandragem Fonte: Alava e Niskanen, 2006.

Figura 36 - Dois exemplos distintos de estrutura para o papel jornal



Estruturas em 3D medidas por tomografia de raios-x. A secção do papel esquerdo mostra uma estrutura calandrada e a secção da direita sem calandragem.

Baer (2005) divide as características do papel em cinco tipos: físicas, mecânicas, de superfície, químicas e funcionais. Algumas das principais são abordadas a seguir.

Os atributos físicos abrangem: gramatura, rigidez da folha, grau de absorção, grau de colagem, aspereza superficial e porosidade. A gramatura caracteriza-se pela massa do papel em gramas por área. Para definir a gramatura avalia-se qual a massa em um metro quadrado da superfície (considera-se 50% de umidade a 23°C). A rigidez consiste na resistência à flexão estática de uma amostra de papel (curvar a amostra). Baer (2005) propõe que esse atributo é uma das principais variáveis envolvidas no projeto de embalagens.

O grau de absorção é mensurado pela capacidade da amostra em assimilar um tipo de líquido. A colagem formula-se pela precipitação direta de resinas sobre as fibras. A resina pode ser adicionada à massa pré-seca ou aplicada na superfície das folhas depois do processo de pressurização. O grau de colagem tem por intuito evitar a expansão da tinta sobre o papel, fazendo com que a absorção de líquidos pelas fibras seja reduzida. A aspereza do papel corresponde à rugosidade da superfície. A porosidade pode ser considerada como fator importante para essa pesquisa, tendo em vista que as microcápsulas interagem melhor com materiais fibrosos, porosos ou ocos, como visto anteriormente. Baer (2005) conceitua que a porosidade é a capacidade de um material em ser atravessado por uma corrente de ar, estando vinculada com a absorção, auxiliando na penetração da tinta.

As características mecânicas incluem: resistência do papel à tração, resistência ao estouro, resistência ao rasgo e resistência a dobras duplas. A resistência à tração ocorre pela aplicação de duas forças opostas no papel. É

importante destacar nesse tipo de avaliação a influência da direção das fibras em relação ao processo de fabricação. As fibras da pasta de madeira alinham-se em paralelo com a direção de saída do papel da máquina contínua. Conseqüentemente, a resistência será maior no sentido da fabricação. O alongamento máximo gira em torno de 2 a 9%, dependendo do tipo de papel. A resistência ao estouro é a pressão necessária (em  $\text{kgf/cm}^2$ ) para romper o papel, é aplicada perpendicularmente à superfície do corpo de prova. Já a resistência ao rasgo, expressa em gramas, mede a energia necessária para rasgar o papel onde iniciou-se um corte. Por último, a resistência a dobras duplas é a capacidade do papel de manter-se intacto após o movimento contínuo de dobra (BAER, 2005).

As características de superfície são dadas pelo tipo de substância utilizada como revestimento para o papel, como proposto anteriormente por Ghose e Chinga-Carrasco (2013). O recobrimento é feito para reduzir a aspereza e a porosidade, melhorar a opacidade e a impermeabilidade e branquear as folhas. Dentre as substâncias utilizadas, estão compostos minerais como caulim, sulfato de cálcio e sulfato de bário, sendo misturadas a um aglutinante como caseína, amido ou gelatina. Corantes também são aplicados para conferir cor à superfície dos papéis (BAER, 2005).

Dois das características químicas mais importantes compreendem: a análise do pH e a análise da cinza do papel. O pH irá mensurar a acidez ou a alcalinidade da água absorvida pelas fibras de papel. O parâmetro influencia na qualidade da impressão, uma vez que age no tipo de pigmento usado e pode tornar a secagem mais lenta. Um pH mais alcalino deteriora as fibras vegetais mais rapidamente, tornando o papel mais frágil. Contrariamente, o pH mais ácido age sobre substâncias metálicas, as quais compreendem, muitas vezes, corantes e pigmentos na indústria das tintas. A análise da cinza deixada pelo papel após a combustão revela a natureza e porcentagem dos elementos minerais usados como carga para melhorar as propriedades das folhas (BAER, 2005).

Para finalizar, são apresentadas algumas das particularidades funcionais, tais como: absorção da tinta, arrancamento superficial, resistência à água de umedecimento e estabilidade dimensional. A absorção da tinta refere-se à capacidade do papel em ser atravessado pelo veículo. O teste é feito através da medida de tempo que uma gota de óleo leva para ser absorvida. Ele determina o tipo de impressão e a tinta ideal para cada tipo de papel. O arrancamento superficial ocorre por

intermédio da utilização de 16 bastões de ceras da marca Dennison, que tem capacidade adesiva crescente. Os bastões são aquecidos, aplicados no papel, resfriados, aí então sua capacidade de ser removido é mensurada. A resistência à água de umedecimento é a falta de substâncias solúveis na água do próprio papel. A estabilidade dimensional é a variação de tamanho em função da alteração da umidade do ambiente (BAER, 2005).

Fonseca (2008) descreve mais de 100 tipos de papel. Alguns dos suportes utilizados nesse estudo são listados a seguir:

a) Papel *kraft*: produzido com pasta de madeira tratada em sulfato de sódio e muito utilizado em embalagens.

b) Papel lustroso: esse tipo de substrato é saturado de caulim ou carbonato de cálcio. Passa por processo de alta calandragem, por esse motivo, sua superfície é lisa e brilhante, com reflexos esmaltados. Enquanto aplicação, é ideal para imagens com muitas cores como fotografias e ilustrações;

c) Papel offset: é fabricado com pasta química e 100% de celulose branqueada, produzido em folhas soltas em diferentes formatos e gramaturas é utilizado na impressão de livros, revistas, folhetos, cartazes, etc;

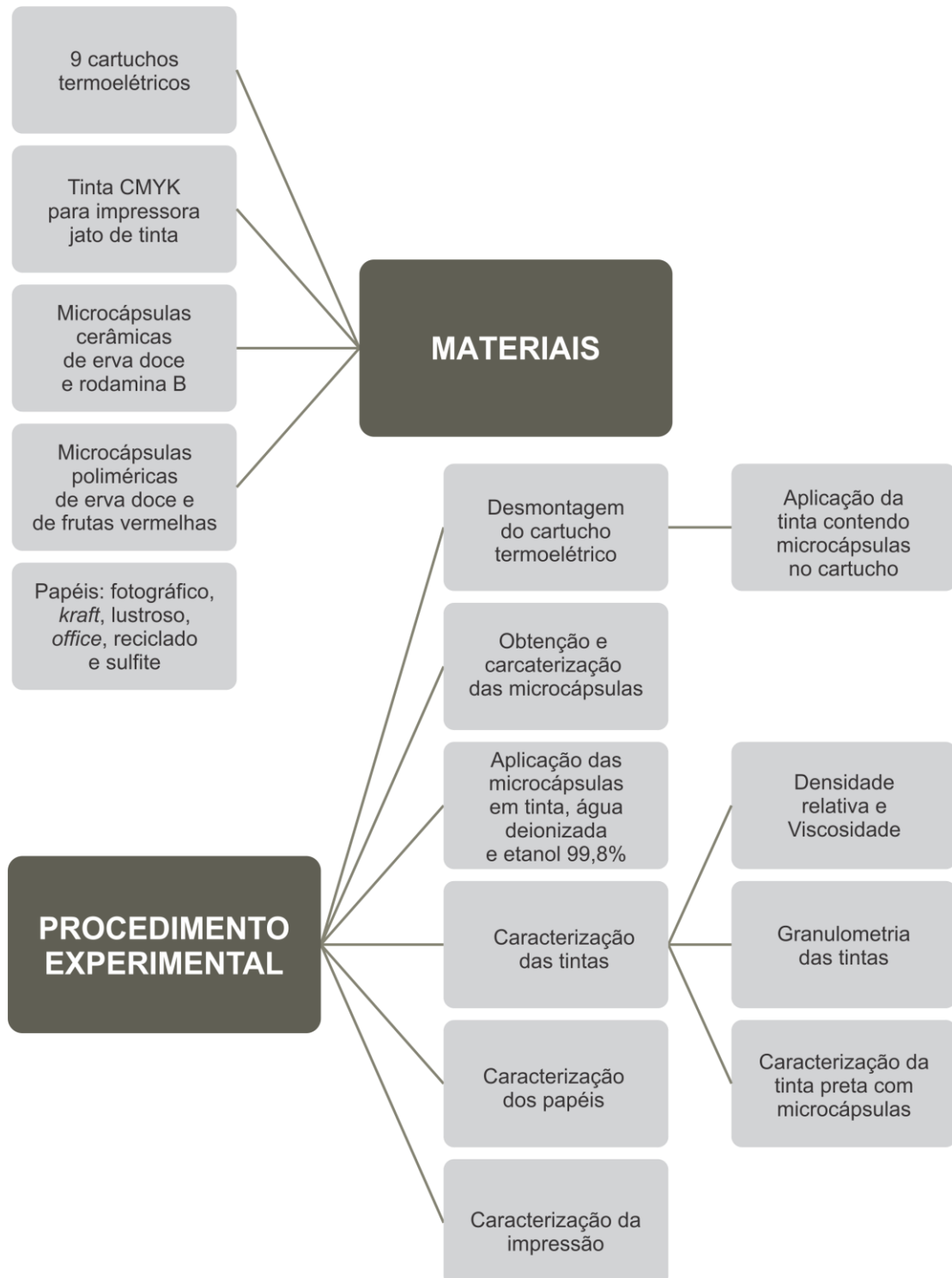
d) Papel reciclado: Baer (2005) propõe que esse modelo de substrato é feito com o reaproveitamento de outros papéis. As fibras são inicialmente preparadas com uma solução alcalina para a destintagem e, em seguida, são transformadas em polpa;

e) Papel sulfite: é um tipo de papel fabricado com pasta de madeira no qual é adicionado bissulfito de cálcio. É produzido com pasta química branqueada, possuindo baixa rugosidade devido ao pequeno volume de carga mineral. O sulfite é produzido em várias cores e é comercializado em gramaturas de 48 a 120 g/m<sup>2</sup>.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para uma melhor compreensão dos procedimentos e materiais adotados para a pesquisa é apresentada a Figura 37 onde é disposto um fluxograma resumo de todo o capítulo.

Figura 37 - Fluxograma do desenvolvimento dos materiais e métodos.



Na Figura 37 observa-se o caminho de desenvolvimento dos procedimentos experimentais e os materiais utilizados. Os materiais empregados são: cartuchos termoelétricos, tinta para impressora, microcápsulas e papéis. O procedimento experimental estruturou-se na desmontagem do cartucho termoelétrico, na obtenção e caracterização das microcápsulas, na análise de dispersão das cápsulas em tinta, água deionizada e etanol 99,8%, na caracterização das tintas e papéis e na impressão das cápsulas pelo sistema estudado.

### 3.1 Materiais

Para essa pesquisa foram utilizados 9 cartuchos contendo microcápsulas com formulações descritas na sequência do projeto. Quatro cartuchos coloridos da marca Maxprint® modelo CB338WL e 5 cartuchos de tinta preta da mesma marca, modelo CB336WL, compatíveis com a impressora usada. O equipamento empregado para a impressão corresponde a uma Hewlett-Packard Photosmart C4480 e pode ser visualizado na Figura 38, junto da indicação de seus componentes.

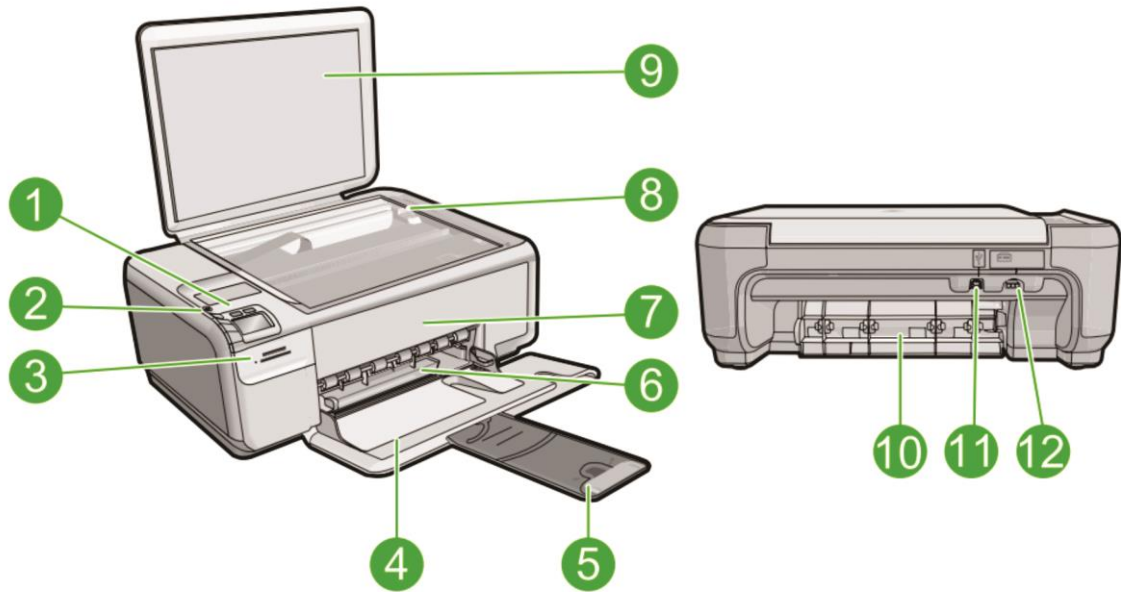
As dimensões da impressora compreendem: 167 mm de altura, 434 mm de largura, 403 mm de profundidade com extensão da bandeja fechada e 567 mm de profundidade com extensão da bandeja aberta. O método de funcionamento é o jato de tinta térmica por injeção. As condições ideais para o funcionamento são temperaturas entre 15 e 32° C.

As tintas, da marca Formulabs®, foram adquiridas em frascos de 250 ml para a tinta preta e 50 ml para as tintas ciano, magenta e amarela.

Três tipos de microcápsulas foram produzidos para esse estudo, dois com casca cerâmica e um com casca polimérica. Para a obtenção das microcápsulas cerâmicas de rodamina B (substância luminescente que reage à luz ultravioleta) os seguintes reagentes foram sintetizados: água deionizada, ácido clorídrico (HCl) 37%, surfactante monolaurato de polioxietileno (20) sorbitano - Tween 20 (C<sub>58</sub>H<sub>114</sub>O<sub>26</sub>), tetraetil ortosilicato - TEOS (C<sub>8</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>Si) e núcleo de rodamina B (C<sub>28</sub>H<sub>31</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Os reagentes para a síntese, emulsão e precursor cerâmico, utilizados para formular as microcápsulas cerâmicas de óleo essencial de erva-doce são: água deionizada, ácido clorídrico 37%, surfactante monolaurato de polioxietileno (20) sorbitano - Tween 20, TEOS e núcleo de óleo essencial com aroma de erva-doce.

Figura 38 - Esquema geral da impressora Hewlett-Packard C4480.



Legenda	Descrição
1	Botão Liga/Desliga
2	Painel de controle
3	Slots do cartão de memória
4	Bandeja de entrada
5	Extensão da bandeja de papel (também conhecida como extensão da bandeja)
6	Guia de largura do papel
7	Porta dos cartuchos de impressão
8	Vidro
9	Revestimento da tampa
10	Porta traseira
11	Porta USB traseira
12	Conexão de alimentação*

Fonte: HEWLETT-PACKARD®, 2013.

A emulsão e o pré-polímero, para obter as microcápsulas poliméricas de óleo essencial de erva-doce consistem em: água deionizada, formaldeído ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), melamina ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_3$ ), surfactante CTAB - brometo de cetiltrimetilamônio - ( $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$ ), óleo essencial com aroma de erva-doce, ácido acético ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ) e trietanolamina ( $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$ ) para o ajuste do pH.

Para as microcápsulas de frutas vermelhas, os reagentes para a emulsão e pré-polímero são: água deionizada, formaldeído, melamina, surfactante mono-oleato de polioxietileno (20) sorbitano - Tween 80 ( $C_{64}H_{124}O_{26}$ ), óleo essencial com aroma de frutas vermelhas, ácido acético e trietanolamina.

Para a aplicação das microcápsulas foram estudadas as características morfológicas e elementares de 6 diferentes tipos de papel com intuito de verificar o comportamento e selecionar o suporte mais adequado para os testes de impressão. Os suportes são (indicado pelos fabricantes): papel fotográfico com acabamento fosco e textura microporosa com gramatura de 260 g/m<sup>2</sup>; papel *kraft* natural de 125 g/m<sup>2</sup>; papel lustroso com 260 g/m<sup>2</sup> composto por celulose e polímeros; papel offset com gramatura de 75 g/m<sup>2</sup>; papel reciclado possuindo gramatura de 120 g/m<sup>2</sup>; e papel sulfite com gramatura de 180 g/m<sup>2</sup>.

### **3.2 Procedimento experimental**

O Quadro 2 traz um resumo dos procedimentos adotados para avaliar o potencial de uso de microcápsulas por sistema a jato de tinta através de cartucho termoelétrico. Na sequência é feito um detalhamento de cada etapa.

Como os principais métodos de caracterização, tais como: MEV, FT-IR, granulometria, estéreo microscopia e microscopia óptica já foram bem descritos em Rossi (2012), Steigleder (2010) e Marcuzzo (2012), optou-se por uma explicação sucinta sobre cada método adotado para essa pesquisa. Essa foi desenvolvida no decorrer dos procedimentos experimentais. Contudo, como as caracterizações físicas das tintas e das misturas de tinta como cápsulas, compreendem métodos ainda não abordados, foi realizado, no levantamento de literatura, no subcapítulo referente às tintas, uma revisão mais detalhada para o procedimento de análise da viscosidade e da densidade relativa.



Quadro 2 - Resumo do procedimento experimental.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	RESUMO DO PROCEDIMENTO
Desmontagem do cartucho termoeletrico	Procedimento de desmontagem do cartucho para compreensao da funcao de seus componentes. Experimento realizado com <b>fotografias, estereo microscopias, microscopias opticas e MEV.</b>
Aplicacao da tinta contendo microcapsulas no cartucho	Metodo de aplicacao da tinta com microcapsulas no cartucho termoeletrico.
Obtencao e caracterizacao das microcapsulas	Descricao atraves de dois infograficos dos regentes e forma de obtencao pelo metodo <b>sol-gel</b> para as capsulas ceramicas e <b>polimerizacao por miniemulsao</b> para as capsulas polimericas. Caracterizacao atraves de <b>MEV, EDS, granulometria e FT-IR.</b>
Aplicacao das microcapsulas em tinta, agua deionizada e etanol 99,8%	Insercao de 6,78 g e 0,678 g de capsulas para 24 ml (valores baseados em patente norte americana) de diferentes fluidos: tinta, agua deionizada e etanol 99,8%. Avaliacao da dispersao em <b>agitador magnetico</b> por 15 minutos e <b>sonda ultrassonica</b> em amplitudes de 40, 60, 80 e 100% durante 1 minuto e 30 segundos.
Caracterizacao das tintas	
Densidade relativa e Viscosidade	Avaliacoes fisicas: teste de densidade atraves da comparacao com a densidade de <b>1 cm<sup>3</sup> de agua deionizada</b> ; teste de viscosidade com viscosimetro de Ostwald e viscosimetro de Brookfield.
Granulometria das tintas	Teste de granulometria para avaliacao do <b>tamanho das particulas</b> usadas como pigmento, agua e etanol isopropilico foram usados como meio dispersante.
Caracterizacao da tinta preta com microcapsulas	<b>Densidade relativa, viscosidade e FT-IR</b> das misturas com as capsulas
Caracterizacao dos papéis	<b>MEV</b> para analise da morfologia das fibras dos papéis e escolha do suporte mais adequado para avaliacao do processo de impressao com microcapsulas. <b>EDS</b> utilizado em alguns casos para avaliacao das particulas resultantes do processo de fabricacao.
Caracterizacao da impressao	Caracterizacao por <b>MEV e FT-IR</b> após a impressao.

### 3.2.1 Desmontagem do cartucho termoelétrico

Essa fase compreendeu a desmontagem do cartucho de impressão termoelétrico. O experimento foi realizado com um formão para descolar e soltar a tampa do recipiente de armazenagem de tinta e uma pinça para retirada e descolagem dos elementos internos. O intuito do procedimento foi entender a configuração de cada componente do cartucho termoelétrico visando inserir microcápsulas na tinta para impressão.

Após desagrupar cada peça do cartucho, o mesmo foi submetido a três tipos de análise. Inicialmente o conjunto e os componentes foram fotografados para a montagem de um infográfico. Na segunda etapa as partes foram examinadas utilizando um microscópio estereoscópio (OLYMPUS, SZX16) e um microscópio óptico (OLYMPUS, BX41M-LED); as macro e micrografias foram obtidas por uma câmera digital (LUMENERA, Infinity 1 - 2C). Segundo Herk (2005) o microscópio óptico mostra detalhes de estruturas em dimensões de aproximadamente 2  $\mu\text{m}$ . O funcionamento ocorre através da passagem de um feixe de luz transmitida ou refletida, no qual a amplitude pode ser controlada para melhorar o contraste da imagem.

Voort (1995) dispõe que o estéreo microscópio apresenta resultados com base em dois focos de luz formando uma leitura tridimensional. As amostras não precisam de preparação. A iluminação é a base de resultados satisfatórios, pois é o posicionamento da luz e da sombra que revelam os detalhes dos espécimes.

A placa de bicos e o filtro foram submetidos à MEV (HITACHI, TM3000), por elétrons retroespalhados, utilizando 15 kV. De acordo com Grimstone (1980, apud STEIGLEDER, 2010) o microscópio eletrônico de varredura funciona por meio da leitura da amostra por um feixe de elétrons extremamente fino que reconhece os elétrons do espécime analisado. O equipamento avalia a topografia de superfície, e, seu foco, dependendo do tipo de aparelho, permite ampliações de até 300.000 vezes.

### 3.2.2 Obtenção e caracterização de microcápsulas

As Figuras 39 e 40 transpõem infográficos dos métodos de produção das microcápsulas cerâmicas por sol-gel e poliméricas por polimerização por miniemulsão, respectivamente.

Figura 39 - Método de obtenção das microcápsulas cerâmicas de rodamina B e erva-doce.

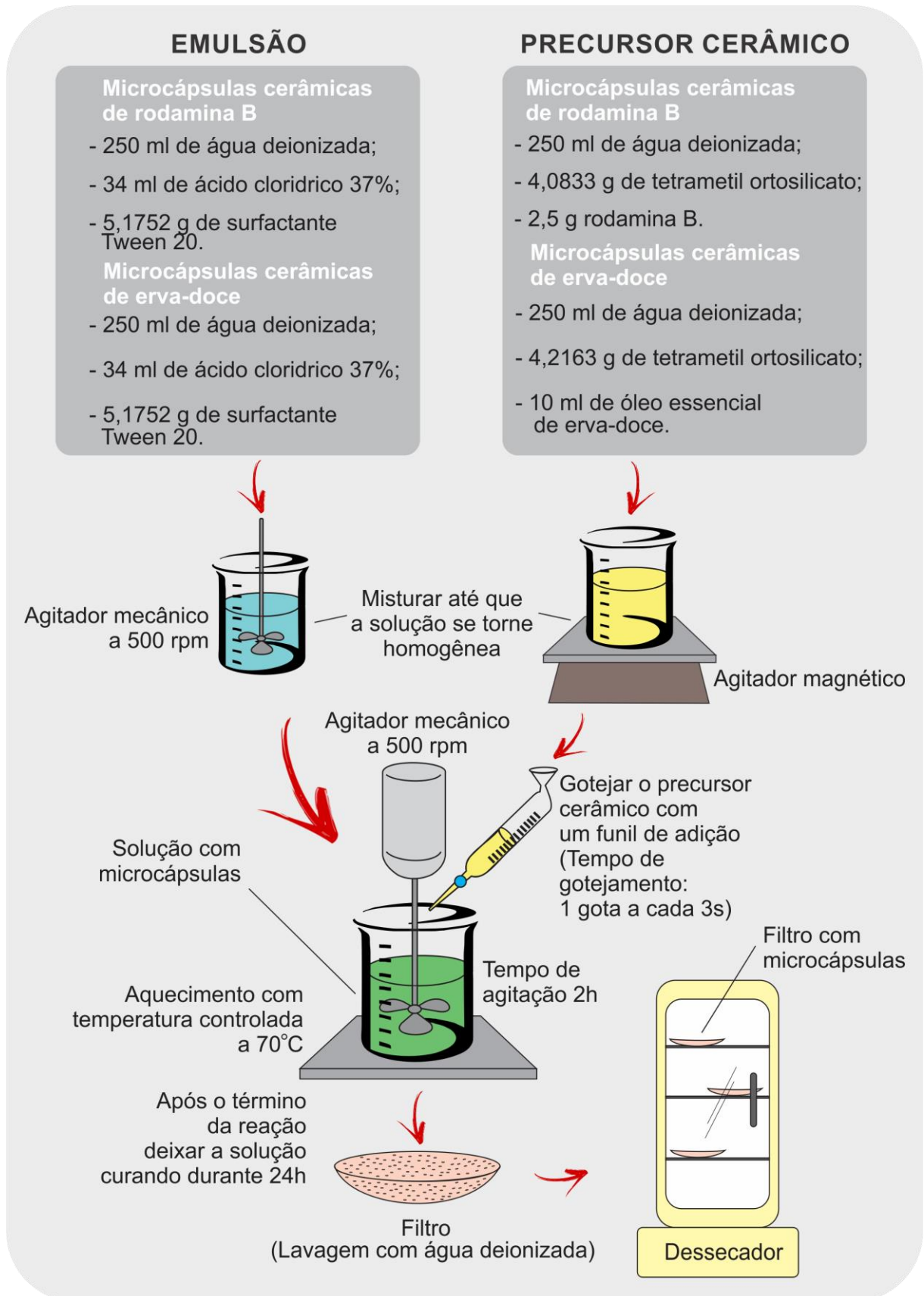
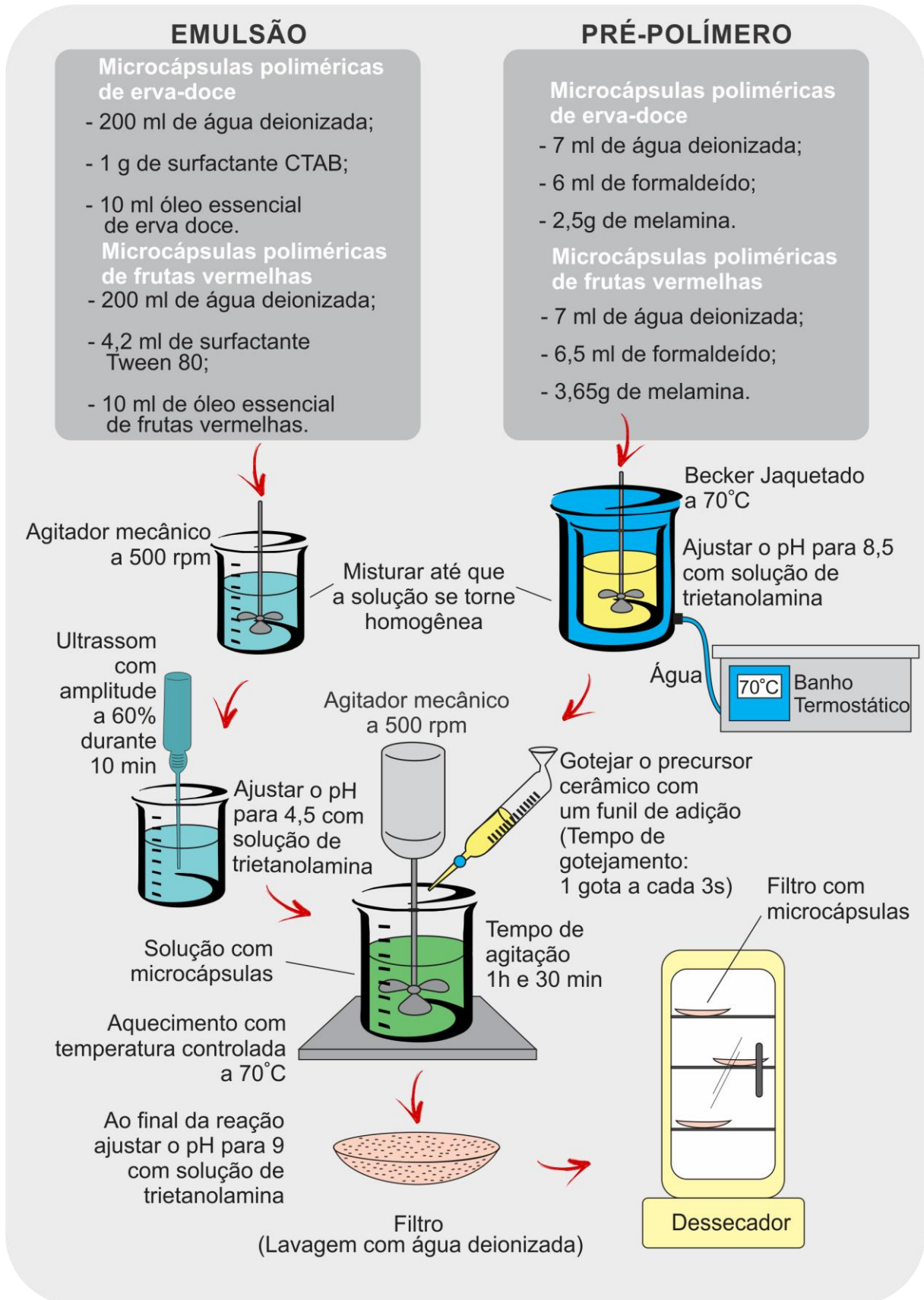


Figura 40 - Método de obtenção das microcápsulas poliméricas de erva-doce e de frutas vermelhas.



Nas Figuras 39 e 40 são quantificados os reagentes constituintes dos envoltórios e a forma de obtenção. Após a mistura das substâncias e respectivas reações, observa-se o processo de adição do precursor cerâmico e do pré-polímero (casca) nas emulsões (núcleo), as etapas de ajuste do pH, as velocidades de agitação, o tempo de mistura necessário para a formação das cápsulas e o processo de secagem. A síntese dos envoltórios deu-se em ambiente com temperatura e umidade controladas à 20°C e 50%, respectivamente.

As microcápsulas foram caracterizadas, inicialmente, através de MEV (HITACHI, TM3000), por elétrons retroespalhados, utilizando voltagem de 15 kV e por EDS - espectroscopia por energia dispersiva - (HITACHI, SwiftED3000). O EDS, aparelho acoplado ao MEV, identificou os elementos constituintes, proporcionando uma verificação preliminar da síntese das cápsulas. Para as análises, foram varridos pelo menos 5 pontos e 1 área de cada amostra, a temperatura do ambiente de teste era de 20°C e a umidade relativa do ar 50%. Reed (1996) explica que o EDS informa a composição qualitativa e quantitativa dos espécimes, fazendo a leitura da emissão de raios X característicos dos átomos que compõem a amostra. A interação entre o feixe de elétrons do MEV e o núcleo atômico de cada elemento dá origem aos raios X, produzidos pela transição de elétrons entre os níveis de energia atômica. A análise qualitativa ocorre pela identificação de comprimentos de onda característicos de cada elemento, sendo representados no espectro por linhas. A avaliação quantitativa, segundo Reed (1996), é pouco concisa, tendo aproximadamente 1% de precisão, pois os limites de detecção dos raios X caem para dez partes por milhão, referentes ao percentual de massa da amostra.

As microcápsulas poliméricas com núcleo de frutas vermelhas foram caracterizadas no MEV (JEOL, JSM 6060) com voltagem de 10 kV, a temperatura ambiente estava em 18°C e a umidade em 40%. A voltagem de aceleração desse equipamento varia de 0,3 a 30 kV, a resolução para imagem de ponto é de 3,5 nm e a faixa de magnificação vai de 18 a 300.000x (CME, 2013). A amostra teve sua superfície recoberta com carbono por um processo de deposição catódica (do inglês, *sputtering*) para intensificar a interação do feixe de elétrons com a superfície. O processo ocorre pela energização, pulverização e deposição de átomos no topo do espécime (BEHRISCH E ECKSTEIN, 2007). O EDS do MEV (HITACHI, TM3000) foi também aplicado nas microcápsulas de frutas vermelhas.

As microcápsulas foram posicionadas em testes de granulometria, com uso do granulômetro (CILAS 1180). Dois fluídos foram usados como meios dispersantes: água e etanol isopropílico. Esse modelo de equipamento determina o diâmetro médio das partículas, fazendo a leitura em uma faixa de 0,04 até 2500  $\mu\text{m}$  em meio líquido. Através da difração feita por 3 lasers, captada por 64 detectores e classificada por uma tabela com 100 tamanhos de partículas, o granulômetro indica as dimensões de fragmentos presentes na amostra (CHAVES, 2005).

Uma avaliação de FT-IR (PERKIN ELMER, Spectrum 100) também foi realizada para um comparativo com os picos indicados nos gráficos de FT-IR, na revisão de literatura, por Pedrotti Júnior *et al.* (2010) para microcápsulas cerâmicas e por Escobar *et al.* (2011) para microcápsulas poliméricas. O equipamento realizou análise com número de onda variando de 4000 a 650  $\text{cm}^{-1}$  à temperatura ambiente e umidade relativa do ar a 50%. De acordo com Jorgensen *et al.* (2008) o FT-IR informa a composição química do material através da interação de radiação eletromagnética com as moléculas constituintes. Essas sofrem mudanças de estados energéticos perante a absorção da radiação. Dessa maneira, cada molécula emite uma resposta diferente, na forma de vibração, em função da influência do infravermelho.

### **3.2.3 Aplicação das microcápsulas em tinta, água deionizada e etanol 99,8%**

Como um grande volume de tinta foi necessário para a realização de todas as variáveis dos testes, por volta de 750 ml, a cor preta foi selecionada como base para as análises por questões de custos. Para inserir as microcápsulas na tinta preta e produzir dispersão ótima foi utilizado um agitador magnético (TECNAL, TE-0851) e uma sonda ultrassônica (COLE PARMER, CV33) acoplada a um processador ultrassônico (COLE PARMER, CP750).

Barboza e Serra (1992) informam que existem dois tipos diferentes de aparelhos de agitação por ondas sonoras: o banho ultrassônico e a sonda ultrassônica. O “banho” é geralmente utilizado para a limpeza de materiais em laboratórios e a sonda é muitas vezes aplicada em laboratórios de microbiologia para o rompimento de células. Aparelhos ultrassônicos operam em altas e baixas potências. Os de baixa potência (1  $\text{W}/\text{cm}^2$ ) são mais empregados na área médica para exames de fetos. Já os de alta potência (10 - 1000  $\text{W}/\text{cm}^2$ ) para homogeneização,

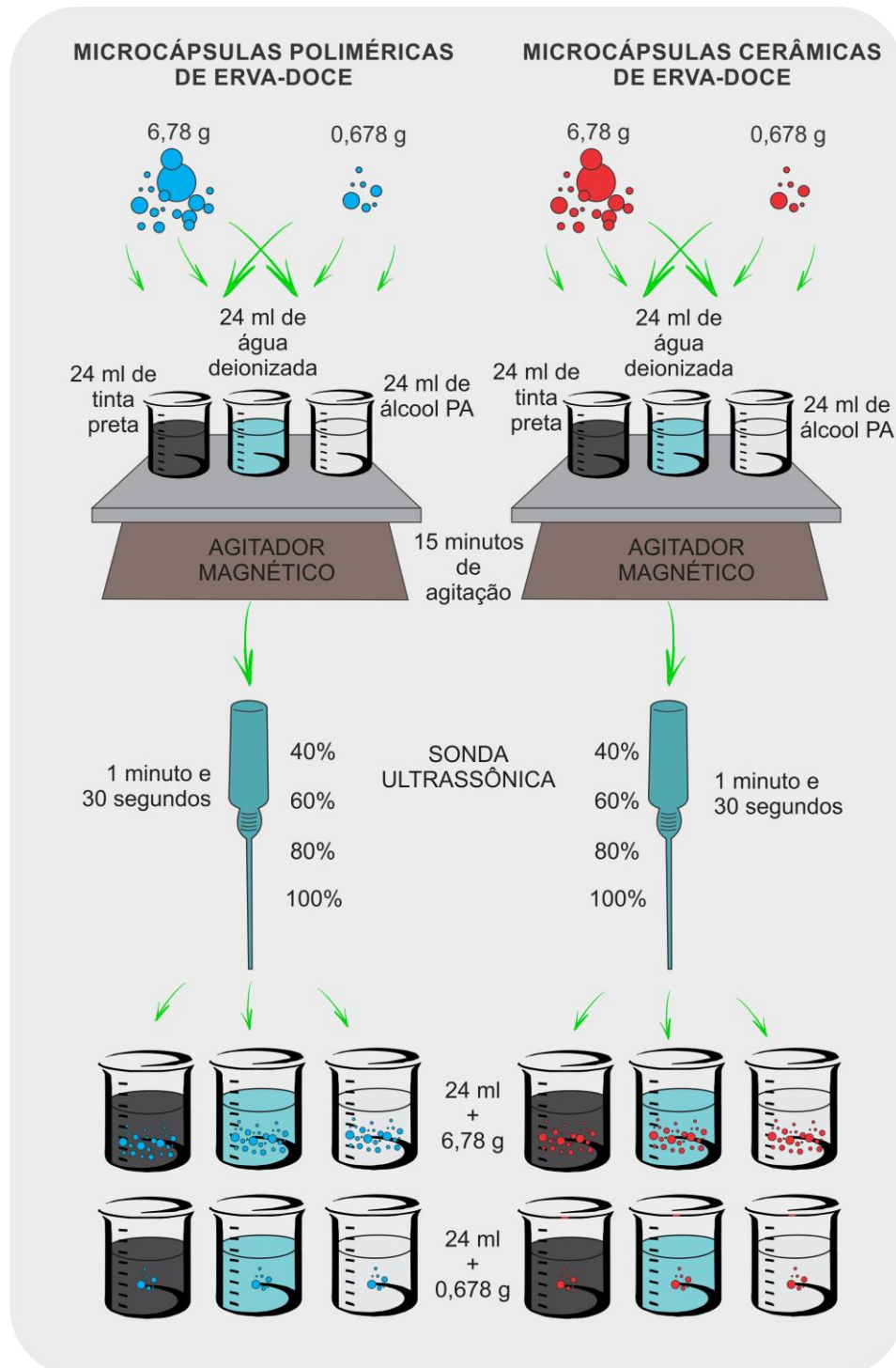
limpeza de metais, soldagem, dispersão de sólidos, produção de pó, emulsificação e polimerização. A sonda ultrassônica funciona pelo fenômeno da cavitação, que consiste na “criação e implosão de microbolhas de gás no centro de um líquido”, originadas pela variação de pressão (momentos de compressão e descompressão alternados). A sonda utilizada possui 750 W de potência e 20 kHz de frequência com capacidade de 250 µl a 1 l de amostra.

As microcápsulas foram inseridas em três diferentes substâncias para análise, são elas: tinta preta para impressão jato de tinta, água deionizada e etanol 99,8%. As proporções de microcápsulas e tinta foram obtidas da patente número 4.936.916 de junho de 1990 que prevê a composição de tintas (impressoras a jato) contendo microcápsulas. A patente propõe a fabricação de uma tinta não aquosa com a aplicação de invólucros envolvendo pigmentos como material de núcleo. Proporções para tintas aquosas em relação a microenvoltórios não foram encontradas como referência para os testes. Na proposta, as dimensões das cápsulas variam de 1,8 a 3,5 µm. De acordo com a patente para cada 24 ml de tinta devem ser aplicados 6,78 g de microcápsulas (KAZUYUKI *et al.*, 1990).

Ao fazer a inserção dos 6,78 g, notou-se que esse volume de cápsulas, com relação à tinta, era bastante elevado com base no visível aumento da viscosidade da mistura. Nesse sentido, uma variável dez vezes menor foi, conjuntamente, estipulada para os testes. Sendo assim, a quantidade de 0,678 g foi ao mesmo tempo avaliada. Inicialmente, todas as misturas foram submetidas ao agitador magnético por 15 minutos e seguiram para a sonda ultrassônica durante 1 minuto e 30 segundos, avaliadas em amplitudes de 40% (300 W - 20 kHz), 60% (450 W - 20 kHz), 80% (600 W - 20 kHz) e 100% (750 W - 20 kHz), como apresenta o infográfico da Figura 41. Hristozov *et al.* (2004) propõem que o percentual de amplitude está diretamente relacionado com a redução ou aumento da potência da sonda. Todas as ponderações foram feitas em ambiente à 20°C e 50% de umidade.



Figura 41 - Esquema ilustrativo da aplicação das microcápsulas cerâmicas e poliméricas de erva-doce em água deionizada, etanol 99,8% e tinta preta através de agitador magnético e sonda ultrassônica.



A temperatura dos fluídos em sonda ultrassônica foi mensurada com um termômetro de infravermelho (MINIPA, MT-395). O aparelho possui uma mira laser que foi direcionada para a mistura de tinta com cápsulas logo após a aplicação da sonda. As microcápsulas de frutas vermelhas não foram submetidas a esses ensaios. Para elas utilizou-se o melhor parâmetro de dispersão advindo das aplicações em



agitador magnético e sonda ultrassônica, avaliados nas microcápsulas cerâmicas e poliméricas de erva-doce. Esse corresponde aos 40% de amplitude inferidos pela sonda.

### **3.2.4 Caracterização das tintas**

#### **3.2.4.1 Densidade relativa e Viscosidade**

Foram realizadas duas análises sobre as características físicas das tintas para impressão. A primeira consistiu na densidade relativa das amostras que foi mensurada por meio de um comparativo com a densidade da água deionizada. Utilizou-se um dispersor manual eletrônico (BRAND, Handy Step) e uma balança de precisão (QUIMIS, Q-500 L210C) para mensurar a massa em gramas presente em 1 cm<sup>3</sup> de água deionizada. As quatro cores de tinta foram avaliadas da mesma forma e relacionadas com a densidade da água a uma temperatura de 25°C. As equações (1) e (2), propostas na revisão de literatura, foram empregadas para gerar os resultados referentes à densidade das tintas.

O segundo ensaio fundamentou-se na avaliação da viscosidade das tintas. O teste foi realizado com uso de um viscosímetro de Ostwald. O experimento foi feito em quadruplicata para assegurar a compilação dos dados. Foram estimados quatro tempos para cada uma das amostras. Sendo assim, uma quantidade de 2 ml de tinta foi pipetada no viscosímetro, puxada através do capilar para a ampola superior 4 vezes. A temperatura da água no recipiente de imersão foi estimada com um termômetro analógico em 25°C. O recipiente utilizado foi um copo de precipitação com capacidade para 1 litro. A viscosidade da água deionizada também foi mensurada junto das tintas, sob a influência da mesma temperatura, para um cálculo mais preciso. A equação (3) e o procedimento de análise, demonstrados na revisão de literatura, foram aplicados para a obtenção dos resultados da viscosidade das tintas. O ambiente de teste estava à temperatura ambiente e com 50% de umidade.

#### **3.2.4.2 Granulometria das tintas**

Por meio desse ensaio foi avaliada a granulometria dos 4 espécimes (CMYK), através de um granulômetro (CILAS 1180). Os meios líquidos dispersantes utilizados nessa caracterização foram água e etanol isopropílico. O teste visou identificar o

tamanho das partículas presentes nas tintas, gerando um possível comparativo com as dimensões das microcápsulas inseridas.

#### 3.2.4.3 Caracterização da tinta preta com a presença de microcápsulas

As misturas de tinta preta com 6,78 e 0,678 g de microcápsulas cerâmicas de erva-doce; 6,78 e 0,678 g de microcápsulas poliméricas de erva-doce; e 0,678 g de microcápsulas poliméricas de frutas vermelhas foram submetidas à FT-IR, com número de onda variando de 4000 a 650  $\text{cm}^{-1}$  à 25 °C e umidade relativa do ar a 50%.

Dessa maneira, foram gerados espectros de infravermelho para cada uma das misturas, para cada tipo de cápsula e para a tinta pura. Os espectros foram cruzados em dois gráficos, um para cápsulas cerâmicas e outro para cápsulas poliméricas.

A medida da densidade das misturas foi realizada da mesma forma que o ensaio feito com a tinta pura, através do volume para 1  $\text{cm}^3$  de amostra com relação à sua massa em gramas. Dessa maneira, pode-se avaliar variações da tinta preta pura com relação à tinta preta com cada tipo de cápsula inserida.

As amostras de misturas (tinta+cápsulas) foram aplicadas no viscosímetro de Ostwald, assim como as tintas puras, mas não passaram pelo capilar após serem puxadas pela pera de sucção. Excetua-se ao ocorrido a mistura com microcápsulas poliméricas de frutas vermelhas, que com cápsulas de tamanho reduzido, passou pelo capilar. Por esse motivo todas as misturas e a tinta preta pura seguiram para análise em viscosímetro de Brookfield (DV – II +). O teste foi realizado em quadruplicata para a garantia dos dados. Foram estipuladas 8 velocidades de rotação por minuto (RPM) crescentes, em sentido horário (100, 105, 120, 135, 140, 150, 160 e 180 RPM), e 8 velocidades de rotação por minuto (RPM) decrescentes, em sentido anti-horário (180, 160, 150, 140, 135, 120, 105, 100 RPM). O tempo marcado para cada uma das velocidades foi de 1 minuto, destarte, cada amostra ficou 15 minutos sendo testada. Para as misturas com a quantidade de 6,78 g de microcápsulas com 24 ml de tinta foi aplicado o *spindle* de número 21, já para as misturas de 0,678 g de cápsulas com 24 ml de tinta e para a tinta preta pura, foi usado o *spindle* 18. A temperatura do ambiente, indicada pelo visor digital do viscosímetro, estava em 24°C e a umidade relativa do ar em 45%. Cada espécime, antes do cisalhamento começar, ficou parado com o *spindle* submerso por 10 minutos, para estabilização.

Todas as misturas de tinta, feitas por sonda ultrassônica, com as quantidades de envoltórios propostas, foram executadas aproximadamente 24 horas antes da realização dos testes de densidade relativa e viscosidade.

### **3.2.5 Caracterização dos papéis**

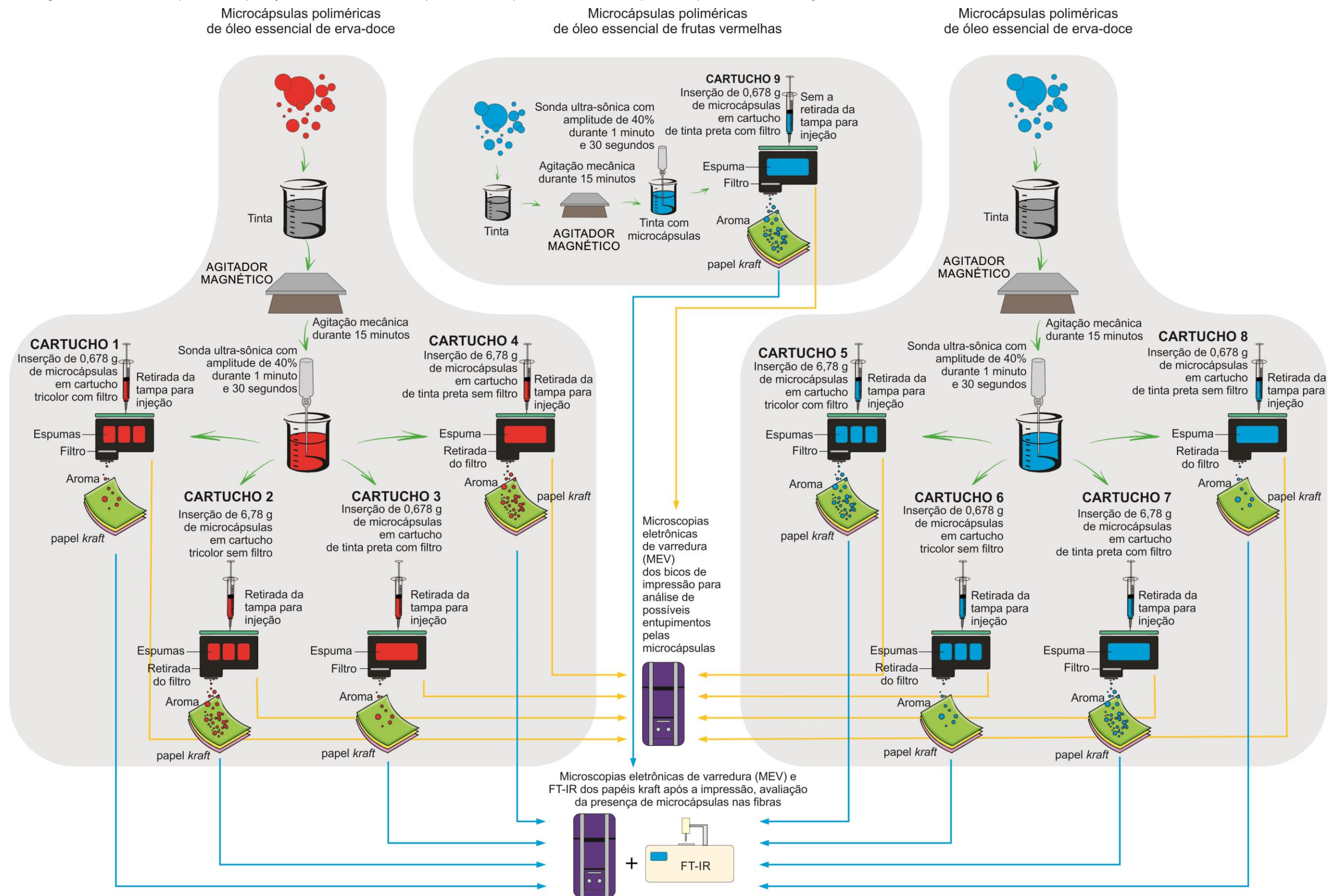
Os suportes foram caracterizados com MEV (HITACHI, TM3000). O procedimento teve a finalidade de avaliar qual o papel ideal para o ancoramento mecânico das partículas. Foram, ainda, observadas a distribuição das fibras e a presença de partículas resultantes do processo de fabricação dos papéis. O EDS foi utilizado, em alguns casos, para caracterizar essas partículas. Foram avaliados pelo menos 5 pontos e 1 área de cada amostra para certificar-se dos resultados.

### **3.2.6 Caracterização da impressão**

O método de aplicação das cápsulas na tinta foi feito com a seleção do melhor resultado da etapa de aplicação das cápsulas em tinta - subcapítulo 3.2.3. A tampa dos 8 cartuchos utilizados para a impressão com microcápsulas foi retirada com o uso de um formão. Removeu-se em sequência as espumas e limpou-se os recipientes de tinta com água deionizada por meio de pipetas de adição descartáveis. Quatro cartuchos tiveram o filtro retirado para avaliação do comportamento da tinta com e sem filtro. Novas espumas foram inseridas e com uma seringa aplicou-se a mistura de microcápsulas e tinta preta. Os cartuchos foram, novamente, fechados e selados com fita veda rosca. O cartucho número 9 no qual foram aplicadas microcápsulas de frutas vermelhas com dimensões reduzidas não teve a tampa retirada. O maior volume possível de tinta foi removido por uma seringa. A aplicação ocorreu de forma convencional, também, utilizando uma seringa injetora, através dos orifícios da tampa.

A fase de caracterização da impressão demonstra a aplicabilidade das microcápsulas pelo sistema termoelétrico. A caracterização foi realizada via MEV à 15 kV após as impressões, tanto do suporte selecionado, quanto dos orifícios de saída de tinta na placa de bicos do cartucho. Também foi avaliado o FT-IR no papel *kraft* após a impressão para identificar a presença das microcápsulas nas fibras. A temperatura e umidade do ambiente estavam em 20°C e 50%, respectivamente, durante a realização dos testes. A Figura 42 ilustra o procedimento de aplicação e mostra como essas caracterizações foram realizadas.

Figura 42 - Infográfico resumo do esquema da aplicação da tinta com microcápsulas nos respectivos cartuchos e posterior processo de avaliação em MEV e FT-IR.



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Desmontagem do cartucho termoelétrico

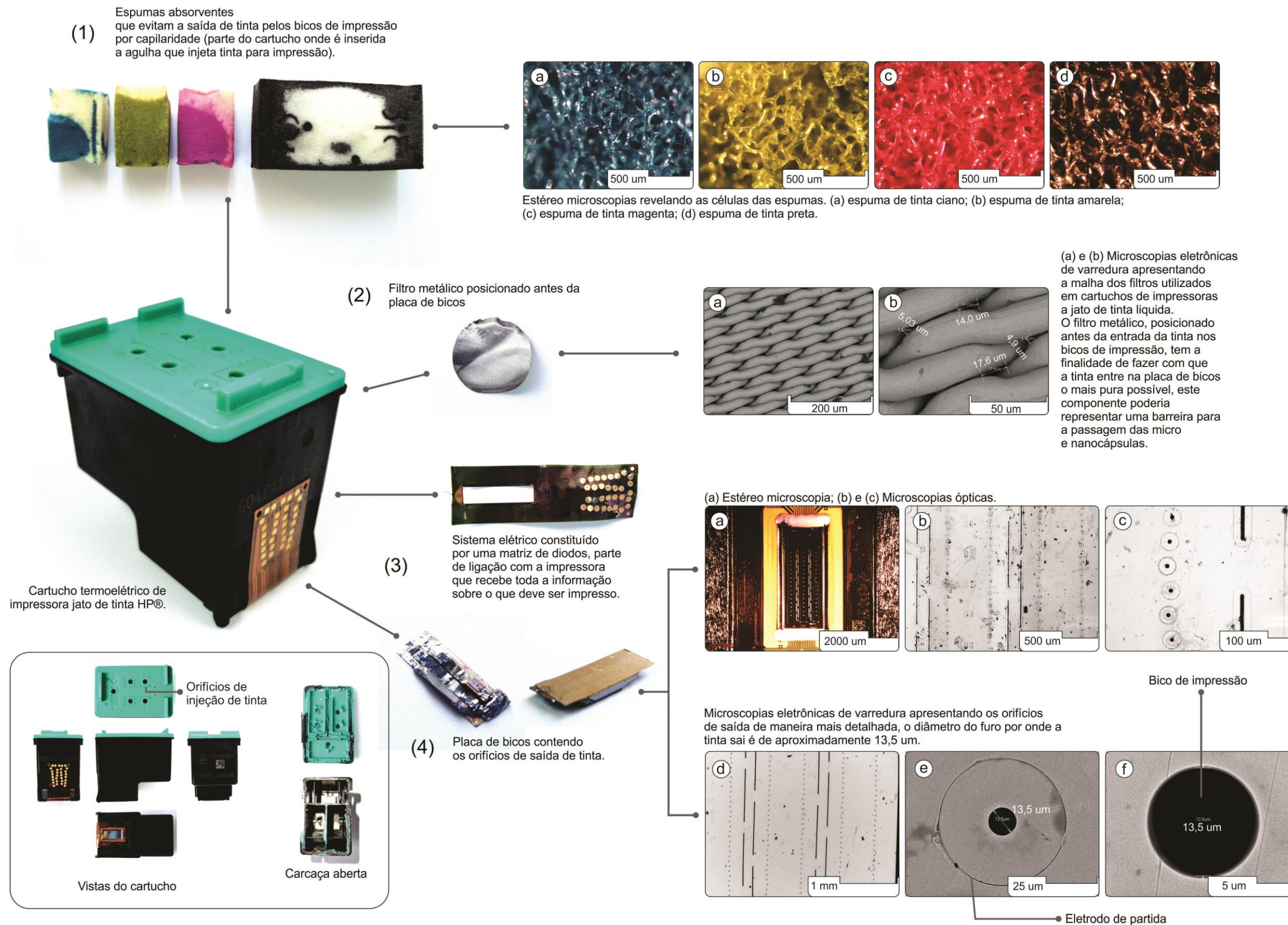
O processo de desmontagem mostrando os componentes e suas funções pode ser melhor visualizado no esquema proposto pela Figura 43. Nele, o cartucho termoelétrico foi dividido em quatro componentes principais: espumas absorventes (Figura 43-1), filtro de tinta (Figura 43-2), contatos elétricos (Figura 43-3) e placa de bicos (Figura 43-4).

As espumas absorventes (Figura 43-1) servem para evitar a saída de tinta pelos bicos de impressão. Por capilaridade, forças de adesão mantêm as moléculas da tinta presas às células da espuma como indicado por Heinzl (2008). O filtro metálico (Figura 43-2), posicionado antes da entrada da tinta nos bicos de impressão, tem a finalidade de fazer com que a tinta entre na placa de bicos o mais pura possível. Esse componente poderia representar uma barreira para a passagem das microcápsulas. O sistema elétrico (Figura 43-3), formado por uma matriz de diodos, compreende a parte do cartucho que conecta-se com a impressora e recebe as informações sobre a impressão. A placa de bicos (Figura 43-4) teve seus orifícios medidos através de MEV, o diâmetro médio dos orifícios corresponde a 13,5  $\mu\text{m}$  (Figura 43-4f). Uma visualização da parte interna da placa de bicos foi mostrada na Figura 7. A avaliação da estrutura do cartucho demonstrou a viabilidade da aplicação da tinta com as micropartículas. Inclusive, o comportamento do cartucho com e sem o filtro foi analisado para verificar se o filtro seria uma barreira para as cápsulas.

A desmontagem do cartucho termoelétrico possibilitou o acesso prático à configuração da tecnologia envolvida no projeto do sistema. O procedimento permitiu, também, a observação isolada dos componentes, revelando, junto das propostas de Heinzl (2008), Jaffe (1983), Calvert (2001) e Schulze (2010), que a placa de bicos, uma peça com área de apenas 12 x 5 mm, é a principal responsável pelo funcionamento da estrutura. Ligada diretamente à matriz de diodos, a placa de bicos, transpõe a informação decodificada da impressão na forma de gotículas de tinta que geram a imagem. A tinta deve adequar-se a aspectos como viscosidade, densidade, tensão superficial e dimensão das partículas para interagir plenamente com os componentes do cartucho.



Figura 43 - Esquema de desmontagem do cartucho termoelétrico de impressora jato de tinta HP®.

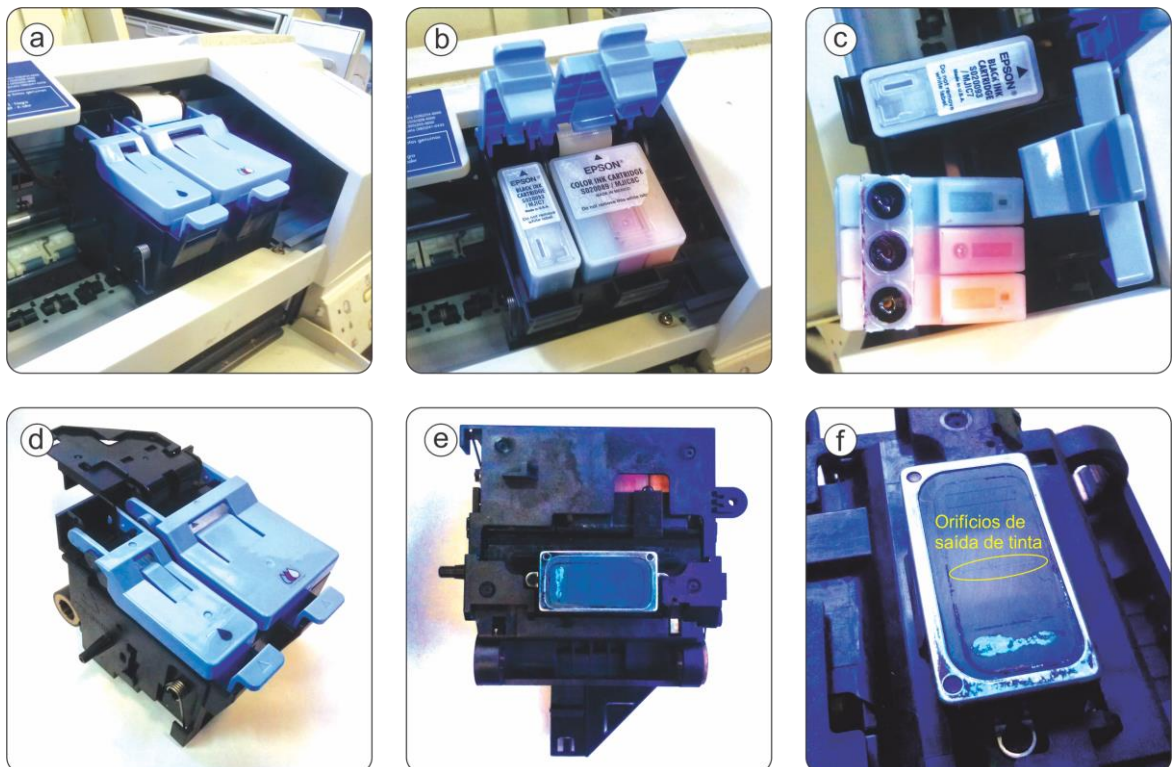




A análise da microscopia óptica e estereoscópica das espumas, do filtro e dos bicos da cabeça de impressão geraram o questionamento inicial sobre o tamanho das cápsulas e como elas iriam interagir com as dimensões desses componentes. O tamanho das células das espumas, variando de 50 até 500  $\mu\text{m}$ , as aberturas na malha do filtro, entre 5 e 17  $\mu\text{m}$  e o diâmetro de 13,5  $\mu\text{m}$  dos orifícios, foram os primeiros indicadores para a obtenção de microcápsulas de 3,5  $\mu\text{m}$ , em média.

Ainda envolvendo a parte de desmontagem do cartucho termoeletrico, para demonstrar a diferença entre um sistema no qual a cabeça de impressão está integrada com a impressora (com o carro de impressão) para o sistema onde a cabeça de impressão faz parte de um cartucho descartável (termoeletrico), é mostrada, na Figura 44, uma série de imagens do carro de impressão (Figura 44a), dos toners (Figura 44c) e do cabeçote (Figura 44f) de uma impressora Epson® - Stylus® COLOR 600, que utiliza o sistema piezelétrico de impressão.

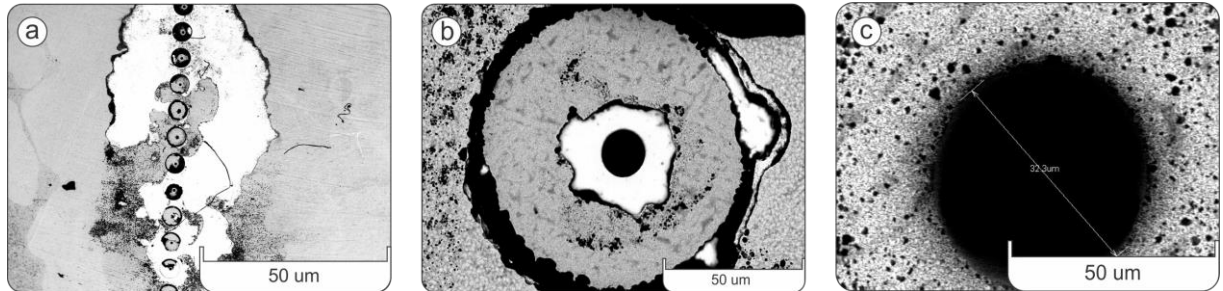
Figura 44 - Fotografias mostrando o sistema piezelétrico de impressão da Epson®.



(a) carro de impressão; (b) abertura do carro de impressão; (c) retirada dos toners de tinta ligados ao carro por orifícios conectores; (d) desacoplagem do carro de impressão (desmontagem); (e) parte inferior do carro mostrando a cabeça de impressão; (f) indicação dos orifícios de impressão no cabeçote.

Foram, também, realizadas imagens por MEV, mostradas na Figura 45 dos orifícios de saída de tinta presentes no cabeçote Epson®.

Figura 45 - MEV dos orifícios de impressão de uma impressora Epson®.

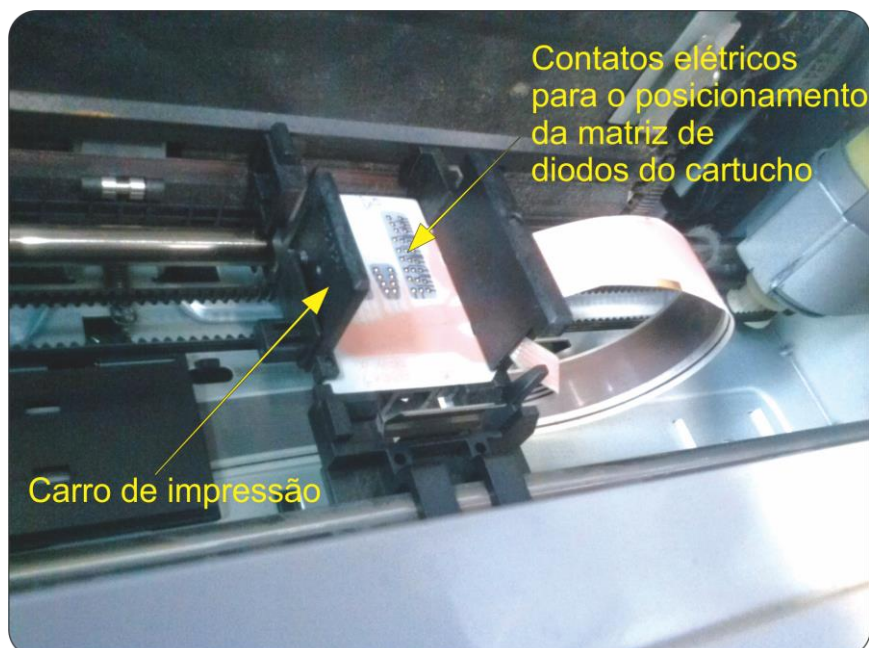


(a) ampliada 50x; (b) ampliada 600x; (c) ampliada 3000x.

Na Figura 45c pode-se observar a medida do diâmetro do orifício de impressão realizada em MEV a 15 kV. O tamanho dos bicos de impressão, em relação aos bicos da HP®, é consideravelmente maior. Os orifícios do cabeçote HP® têm diâmetro de 13,5 µm em média, os da impressora Epson® foram mensurados em aproximadamente 32,3 µm.

A Figura 46 traz uma fotografia do carro de impressão de uma HP® Deskjet 400.

Figura 46 - Carro de impressão de uma HP® Deskjet 400.





Percebe-se pelas Figuras 46 e 44a, a diferença existente entre os carros de impressão. Na HP® há um espaço destinado a receber o cartucho descartável onde estão os bicos de impressão. Na Epson®, os orifícios fazem parte da impressora e apenas os reservatórios de tinta são repostos.

Como apontado por Batista (2007), Mendel *et al.* (1999), Magdassi (2003), Bermel e Bugner (1999) e Calvert (2001), os orifícios de impressão são sensíveis a alguns fatores, tais como: dimensão e geometria dos pigmentos da tinta, podendo entupir com facilidade. Caso ocorra o entupimento dos bicos de impressão, no caso da cabeça acoplada, é necessária a manutenção do equipamento ou mesmo a compra de um novo. Da mesma forma, projetos de cartuchos descartáveis devem ser pensados para uma maior durabilidade, pois atualmente a capacidade de um cartucho muitas vezes é maior do que o volume de tinta inserido em seu interior.

Com MEV realizada na placa de bicos do cartucho HP® (Figura 43-4f), constatou-se que os orifícios de saída de tinta têm diâmetro médio de 13,5  $\mu\text{m}$ , inferior a faixa de 20 - 30  $\mu\text{m}$  indicada por Cavert (2001). Foi com base nesse resultado que optou-se primeiramente por uma avaliação com microcápsulas de dimensões em torno de 3  $\mu\text{m}$ , uma vez que essas passariam pelos orifícios se considerado apenas suas dimensões.

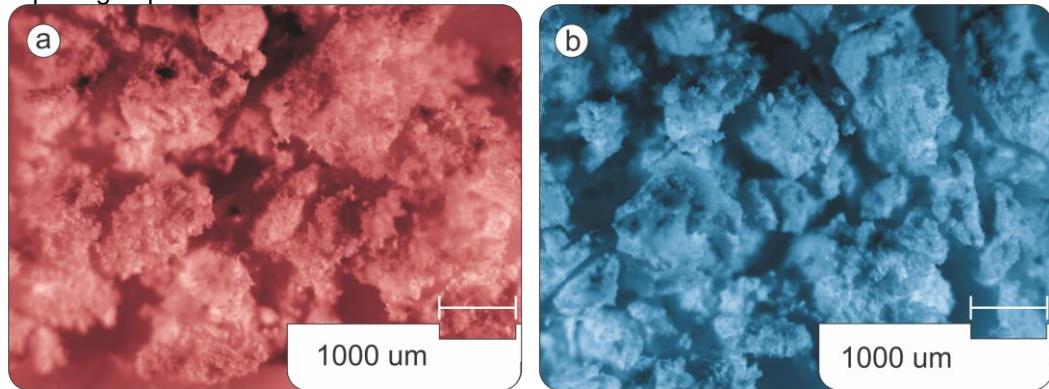
Como ocorreu o entupimento prematuro dos cartuchos com microcápsulas cerâmicas e poliméricas, a diminuição no tamanho das partículas se fez necessária. Segundo Mendel *et al.* (1999), Magdassi (2003), Bermel e Bugner (1999) e Calvert (2001), o tamanho ideal dos pigmentos na tinta é de 100 a 200 nm e as impurezas não devem ultrapassar 400 nm para o funcionamento pleno do sistema.

## **4.2 Obtenção e caracterização de microcápsulas**

Numa etapa preliminar da pesquisa foram obtidas microcápsulas cerâmicas com núcleo de rodamina B (material luminescente). Contudo, apesar de um resultado parcial positivo, quanto à impressão pelo sistema termoelétrico do cartucho, a dispersão das microcápsulas no papel fazia com que as mesmas não reagissem com a luz UV. Dessa forma, a mudança de cor característica da rodamina (da rosa para a laranja) não era notada. A alternativa foi obter cápsulas olfativas de erva-doce e frutas vermelhas, focando-se na percepção da presença das partículas no papel.

A Figura 47 apresenta as micrografias das microcápsulas poliméricas e cerâmicas de erva-doce obtidas por estéreo microscópio.

Figura 47 - Aspecto visual das microcápsulas cerâmicas e poliméricas de erva-doce em estéreo microscópio logo após a síntese.

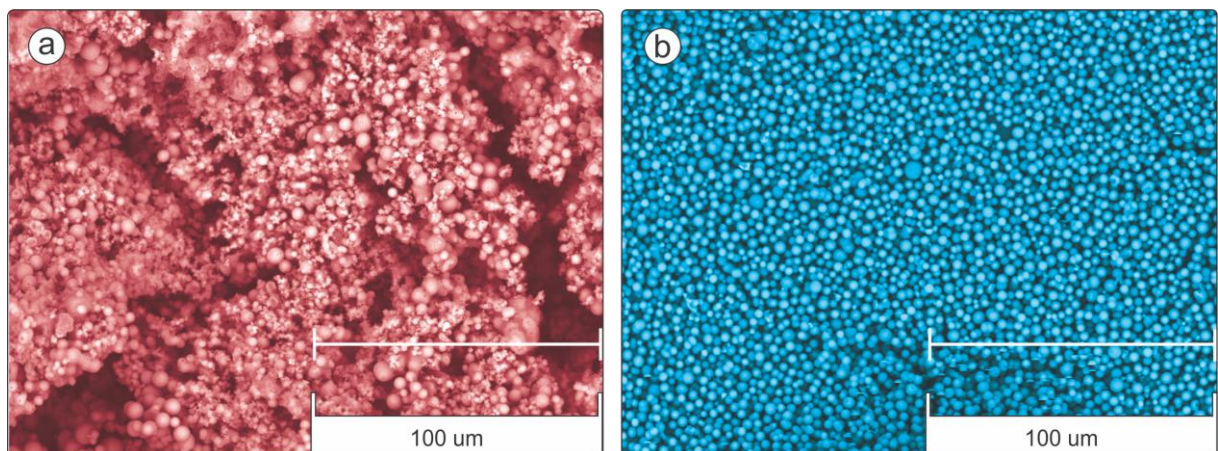


(a) microcápsulas cerâmicas de erva-doce; (b) microcápsulas poliméricas de erva-doce. Observa-se que essas encontram-se em grumos e aglomerados.

O aspecto visual é de um pó fino e esbranquiçado com pequenos blocos aglomerados. O aroma dos óleos essenciais é perceptível mesmo sem a quebra da casca, possivelmente devido a um pequeno teor de óleo que não microencapsulou após as reações e ficou presente na superfície da casca mesmo após a lavagem com água deionizada.

A Figura 48 é referente às imagens de MEV das microcápsulas cerâmicas e poliméricas de erva-doce.

Figura 48 - MEV das microcápsulas cerâmicas e poliméricas de erva-doce.

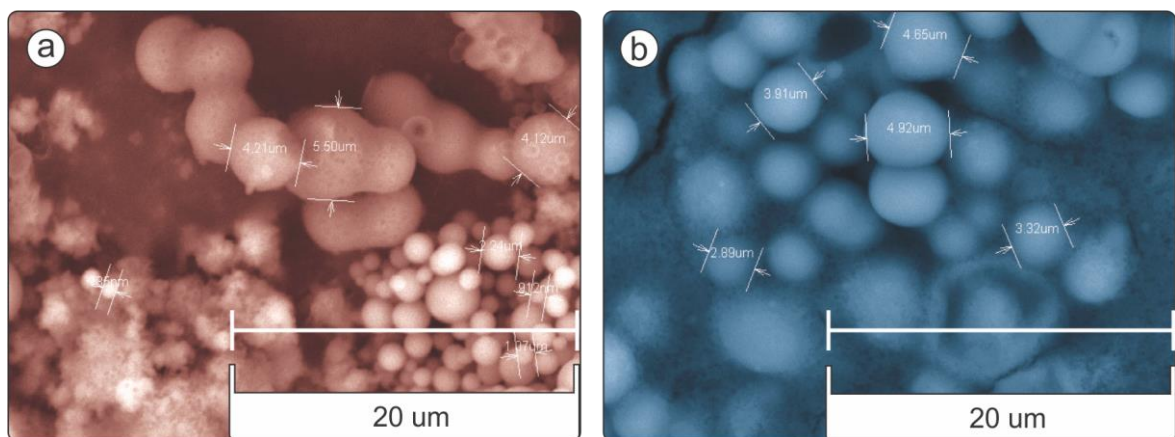


(a) MEV de microcápsulas cerâmicas de erva-doce com forma e tamanhos irregulares, presença de grumos; (b) MEV de microcápsulas poliméricas de erva-doce com formatos mais esféricos e tamanhos mais regulares.

Na Figura 48a pode-se visualizar as microcápsulas cerâmicas que distribuem-se em formas e tamanhos irregulares e, também, a presença de aglomerados. Em contraponto, as microcápsulas poliméricas da Figura 48b são esféricas, com distribuição de tamanhos e formas relativamente uniformes, com poucos aglomerados. Gharsallaoui *et al.* (2007), discute que o formato e tamanho das microcápsulas estão sujeitos a variarem de acordo com os materiais e métodos adotados para a obtenção. Sendo assim, fatores de reação tais como: tipos de solvente, emulsificante, temperatura e agitação, a serem verificados, podem influenciar na regularidade da forma e do tamanho das microcápsulas cerâmicas de erva-doce.

As dimensões dessas microcápsulas podem ser observadas na Figura 49 pela determinação da dimensão de algumas das micropartículas.

Figura 49 - MEV com diâmetros das microcápsulas cerâmicas e poliméricas de erva-doce.

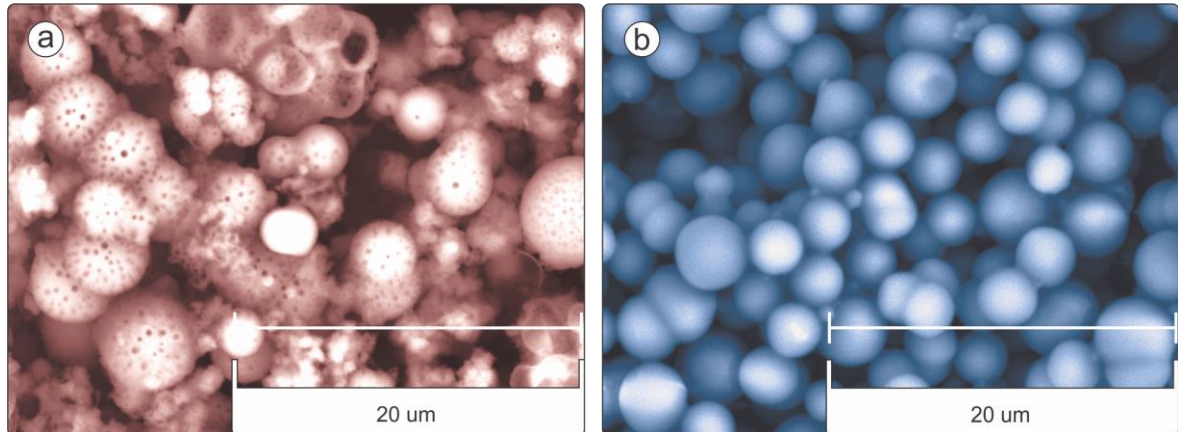


(a) MEV com dimensões de microcápsulas cerâmicas de erva-doce; (b) MEV com dimensões de microcápsulas poliméricas de erva-doce.

As microcápsulas cerâmicas de erva-doce variam de 800 nm a 7 μm (Figura 49a), já as microcápsulas poliméricas (Figura 49b) têm dimensões entre 2 e 5 μm. Acreditava-se que devido à grande disparidade entre as microcápsulas cerâmicas, em formato e tamanho, o sistema teria maiores dificuldade para funcionar com elas. Contudo o funcionamento não foi pleno, mesmo para as poliméricas que possuíam maior homogeneidade de tamanho. Foi a partir dos resultados negativos com a impressão desse modelo de micropartículas que voltou-se para a redução das dimensões das cápsulas.

A Figura 50 aborda a questão da porosidade das microcápsulas, mostrando os poros na casca das cápsulas cerâmicas e a uniformidade da casca das cápsulas poliméricas.

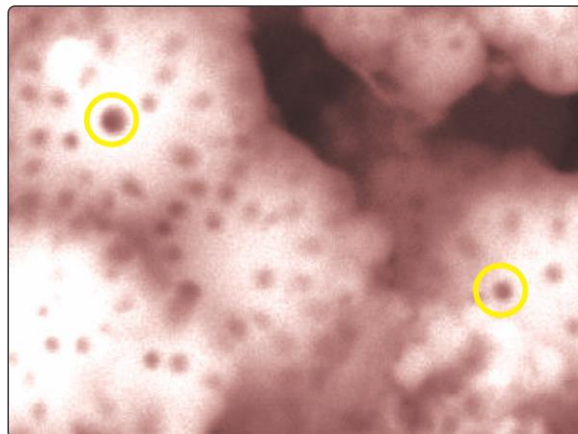
Figura 50 - Aspecto visual relativo à porosidade das microcápsulas.



(a) microcápsulas cerâmicas de erva-doce com poros aparentes; (b) microcápsulas poliméricas de erva-doce sem poros.

Como mostrado na revisão de literatura, a partir de Filipovic *et al.* (2009), Bogush e Zukoski (1991), Gharsallaoui *et al.* (2007) e Hu *et al.* (2007), cápsulas cerâmicas tendem a possuir uma casca porosa devido à natureza do material utilizado para a síntese, geralmente derivados de sílica, ou devido ao processo de obtenção. A Figura 51 traz uma ampliação da Figura 50a, indicando, através dos círculos amarelos, os poros das cápsulas cerâmicas.

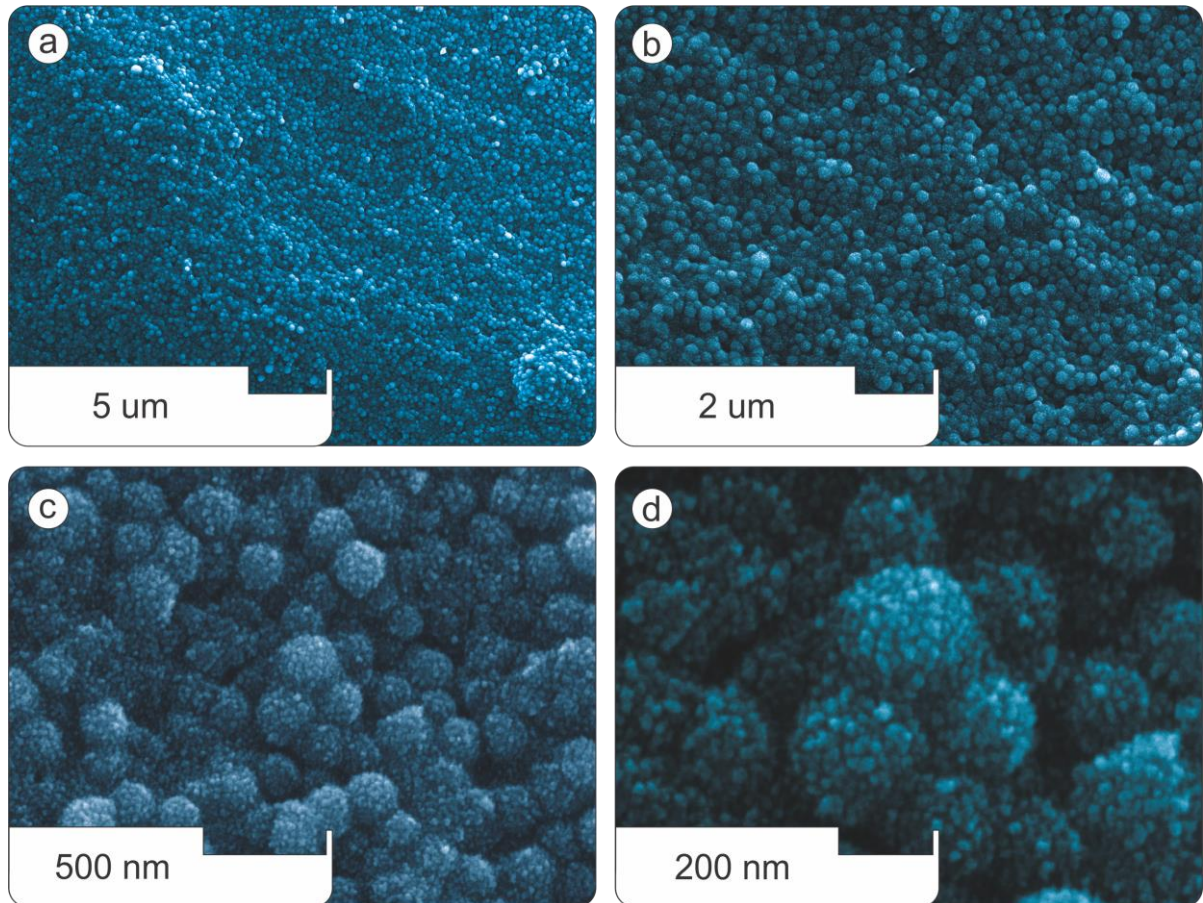
Figura 51 - Ampliação da Figura 50 destacando os poros das microcápsulas cerâmicas de erva-doce.





A Figura 52 apresenta as microcápsulas poliméricas com núcleo de óleo essencial de frutas vermelhas com dimensões menores que as cápsulas de erva-doce.

Figura 52 - MEV das microcápsulas poliméricas de frutas vermelhas em diferentes ampliações.



(a) ampliada 1.600x; (b) ampliada 5.000x; (c) ampliada 20.000x; (d) ampliada 50.000x. Observa-se pelas figuras (c) e (d) que as microcápsulas poliméricas de frutas vermelhas apresentam rugosidade aparente.

Adicionalmente, foram sintetizadas microcápsulas poliméricas com núcleo de frutas vermelhas numa proporção de 1:6 de melamina-formaldeído, usando surfactante Tween 80 e obtendo-se microcápsulas com diâmetro médio de 250 nm, com base no estudo de Escobar *et al.* (2011). Essas tiveram um desempenho consideravelmente melhor se comparadas com as cápsulas micrométricas que, na primeira folha de impressão, entupiram o sistema. Foram impressas 40 folhas consecutivas contendo microcápsulas de frutas vermelhas. O processo só foi

interrompido, pois a impressora indicou a ausência de tinta no cartucho após as 40 impressões.

De acordo com as Figuras 50c e 50d, a casca das microcápsulas de frutas vermelhas apresentam rugosidade aparente. Ou seja, pequenas esferas parecem compor a parede externa das cápsulas. Sugere-se que poderiam ser invólucros menores agrupados (nanocápsulas) que não foram degradados após a aplicação da sonda ultrassônica ou conforme a Figura 19, apresentada no referencial por Su e Schlangen (2012), essas estruturas são minúsculas esferas de reagente não polimerizado, como não é o caso das microcápsulas poliméricas de erva-doce, onde há maior uniformidade na casca.

As Figuras 53, 54, 55 e 56, mostram os resultados qualitativos e semiquantitativos do EDS, com evidência para os elementos químicos presentes em cada tipo de microcápsula.

Figura 53 - Espectro de EDS e quantificação dos principais elementos das microcápsulas cerâmicas de erva-doce obtidas.

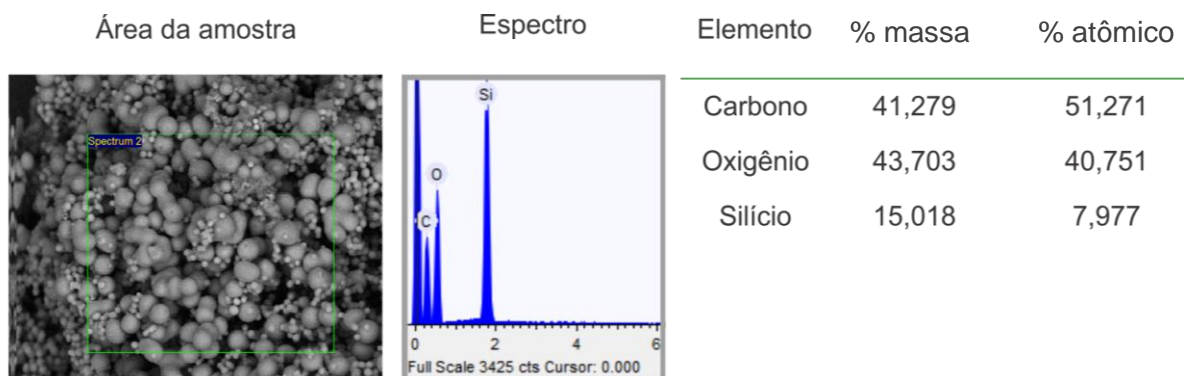


Figura 54 - Espectro de EDS e quantificação dos principais elementos das microcápsulas cerâmicas de rodamina B obtidas.

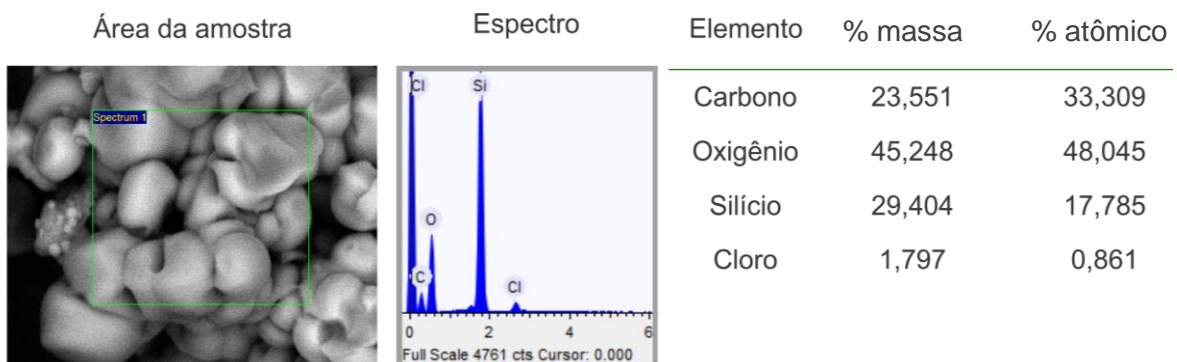


Figura 55 - Espectro de EDS e quantificação dos principais elementos das microcápsulas poliméricas de erva-doce obtidas.

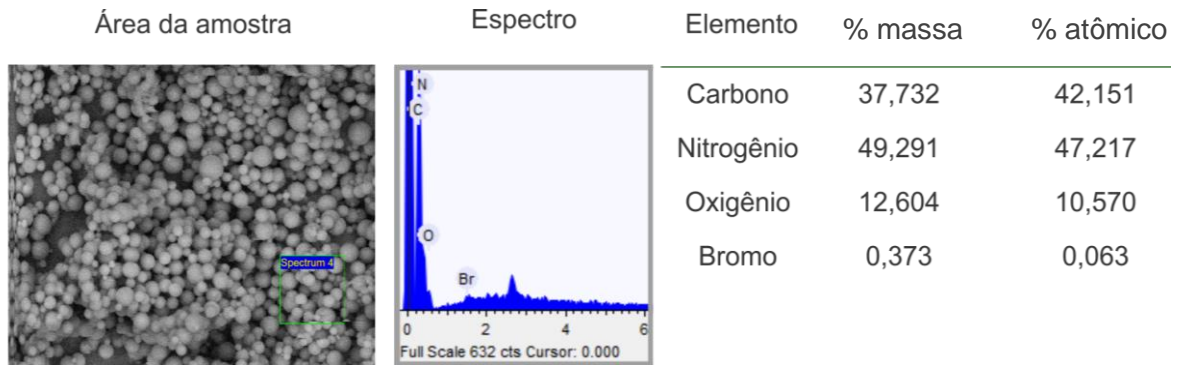
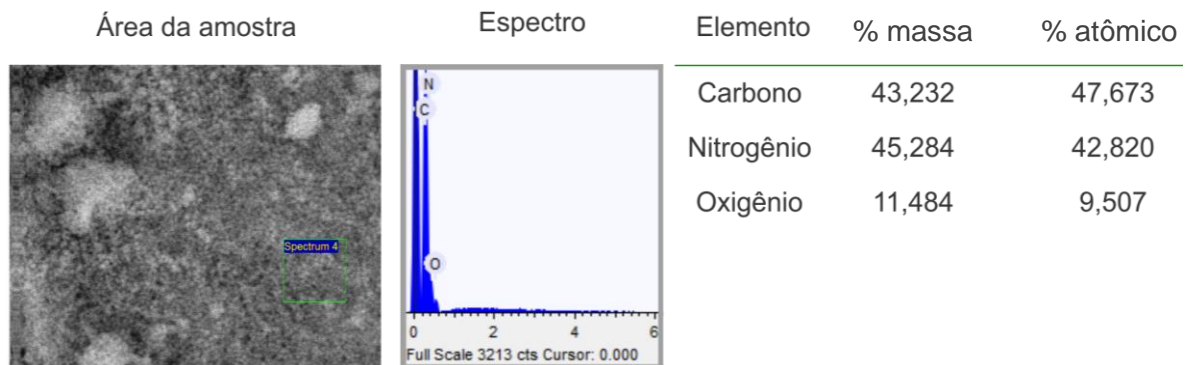


Figura 56 - Espectro de EDS e quantificação dos principais elementos das microcápsulas poliméricas de frutas vermelhas obtidas.



Os dois primeiros espectros de EDS, (Figura 53) e (Figura 54), mostram a presença de um alto teor de silício (Si) característico das microcápsulas cerâmicas pelo reagente TEOS. De acordo com análise quantitativa, 15% em %massa nas microcápsulas de erva-doce e quase 30% nas de rodamina correspondem com a presença desse elemento químico. É importante destacar que a quantificação elementar do EDS não é um fator de precisão, como informado por Reed (1996). Outras técnicas como análise termogravimétrica (TGA) poderiam corroborar essa análise.

O espectro da Figura 55 apresenta os elementos constituintes das microcápsulas poliméricas de erva-doce. Carbono (38%) nitrogênio (49%) e oxigênio (12%) em %massa correspondem aos elementos presentes nas moléculas de melamina ( $C_3H_6N_3$ ) e formaldeído ( $CH_2O$ ). Uma pequena quantidade, cerca de 0,38%, em %massa, de bromo foi identificada podendo ser advinda do surfactante brometo de cetiltrimetilamonio - CTAB ( $C_{19}H_{42}BrN$ ).

No EDS das microcápsulas de frutas vermelhas, na Figura 56, apenas nitrogênio (45%), carbono (43%) e oxigênio (11%) em %massa foram identificados, sendo esses os átomos que formam todas as substâncias presentes na reação de microencapsulamento. Os histogramas das Figuras 57, 58 e 59, mostram os resultados referentes à granulometria das microcápsulas com dispersão em água.

Figura 57 - Histograma da granulometria das microcápsulas cerâmicas de erva-doce efetuado após o processo de obtenção e secagem em dessecador. Água foi utilizada como meio dispersante.

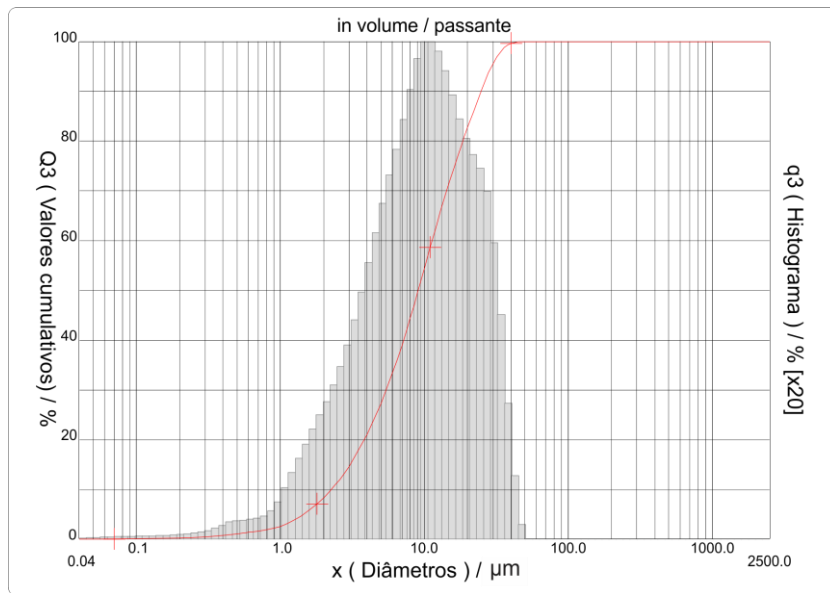


Figura 58 - Histograma da granulometria das microcápsulas poliméricas de erva-doce efetuado após o processo de obtenção e secagem em dessecador. Água foi utilizada como meio dispersante.

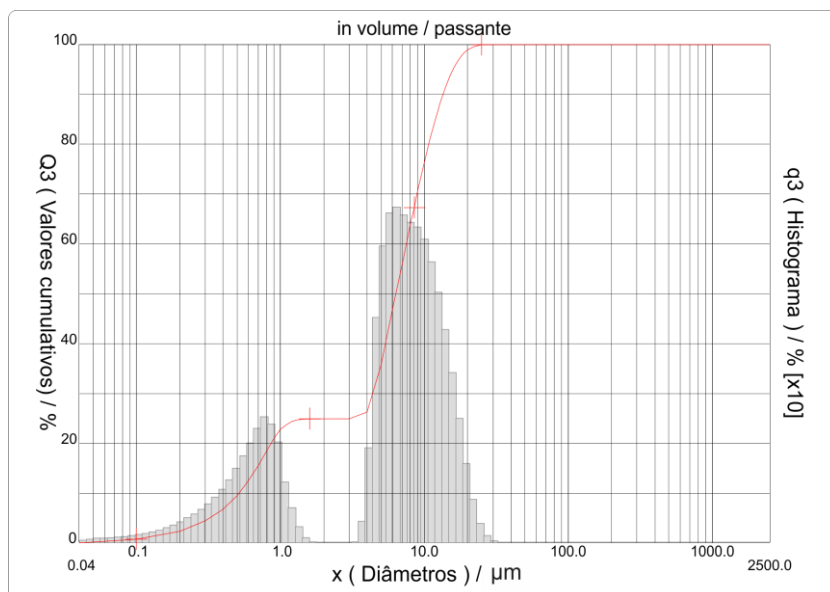
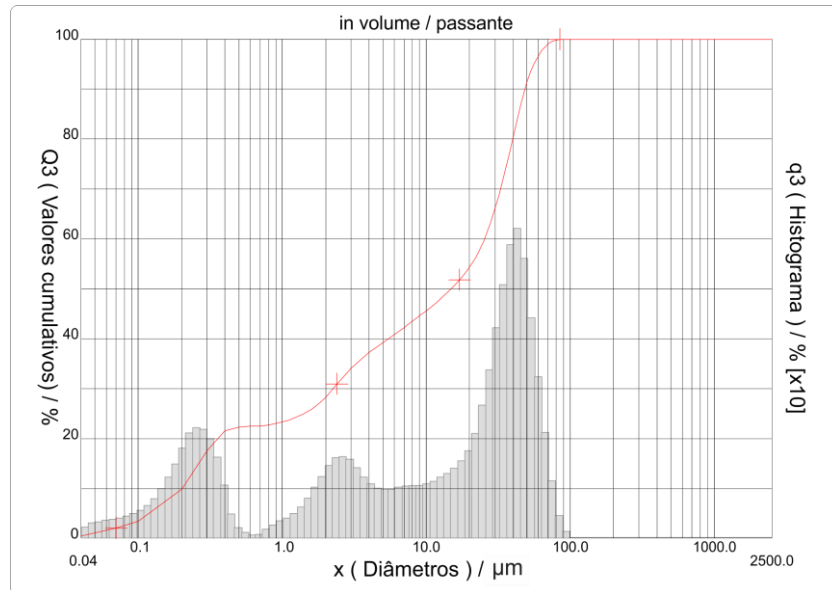




Figura 59 - Histograma da granulometria das microcápsulas de frutas vermelhas efetuado após o processo de obtenção e secagem. Água foi utilizada como meio dispersante.



Observa-se que o diâmetro médio das microcápsulas cerâmicas de erva-doce é de 11,47  $\mu\text{m}$ , das poliméricas de erva-doce 6,77  $\mu\text{m}$  e das microcápsulas poliméricas de frutas vermelhas 20,29  $\mu\text{m}$ . A faixa de distribuição de tamanho de microcápsulas cerâmicas de erva-doce varia, aproximadamente, de 900 nm até 40  $\mu\text{m}$ . Nas poliméricas de erva-doce a faixa situa-se entre 100 nm e 25  $\mu\text{m}$ . Nas microcápsulas poliméricas de frutas vermelhas de 70 nm até 85  $\mu\text{m}$ . As Figuras 60, 61 e 62, representam o tamanho das partículas com dispersão em etanol isopropílico.

Figura 60 - Histograma da granulometria das microcápsulas cerâmicas de erva-doce efetuado após o processo de obtenção e secagem. Etanol isopropílico foi utilizado como meio dispersante.

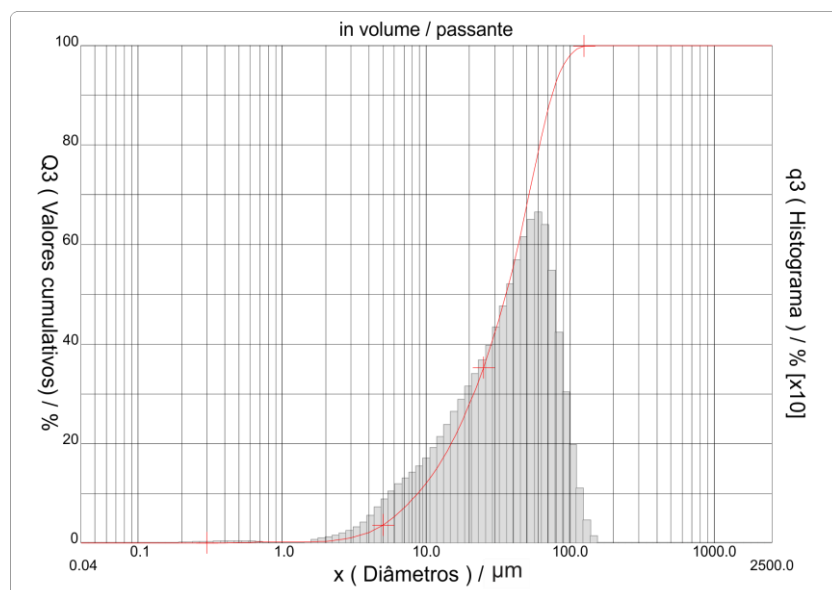


Figura 61 - Histograma da granulometria das microcápsulas poliméricas de erva-doce efetuado após o processo de obtenção e secagem. Etanol isopropílico foi utilizado como meio dispersante.

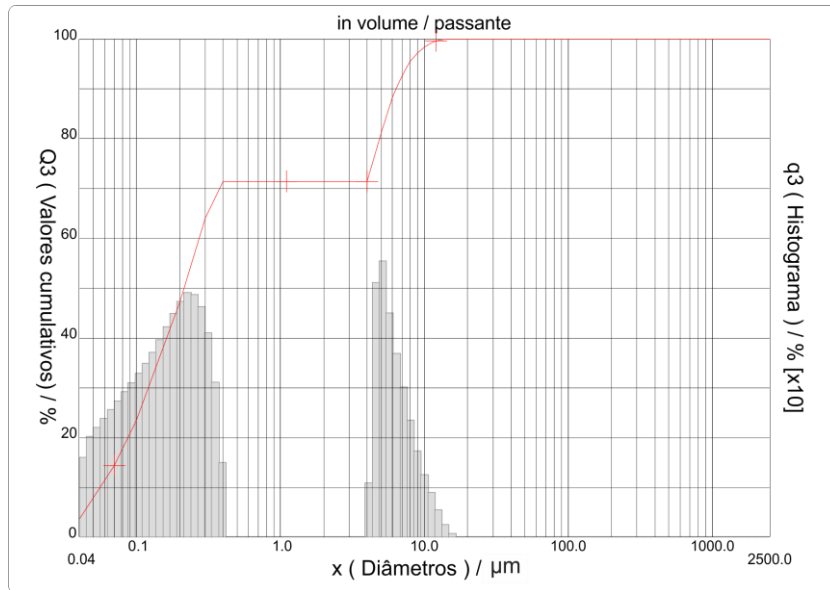
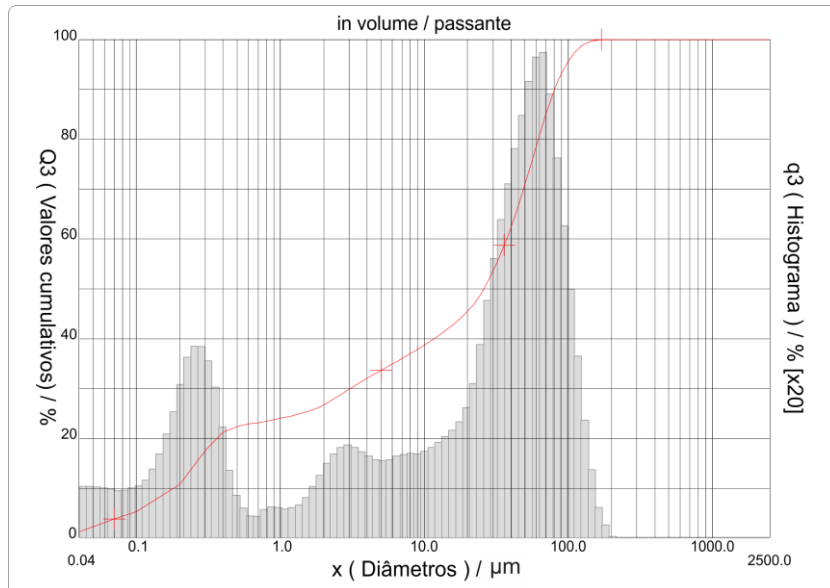


Figura 62 - Histograma da granulometria das microcápsulas poliméricas de frutas vermelhas efetuado após o processo de obtenção e secagem. Etanol isopropílico foi utilizado como meio dispersante.



A média dos diâmetros das microcápsulas cerâmicas de erva-doce ficou em 39,35  $\mu\text{m}$  e sua faixa de dimensões entre 0,3  $\mu\text{m}$  a 130  $\mu\text{m}$ . As poliméricas de erva-doce tiveram média de 1,89  $\mu\text{m}$  e faixa de 0,07  $\mu\text{m}$  a 10,3  $\mu\text{m}$ . As microcápsulas de frutas vermelhas assumiram o valor médio de 33,02  $\mu\text{m}$  em um de 0,07  $\mu\text{m}$  a 170  $\mu\text{m}$ .

Há um comportamento distinto para o mesmo tipo de cápsulas em cada meio de dispersão. As microcápsulas cerâmicas aumentam sua média de diâmetro de 11,47  $\mu\text{m}$  em água para 39,35  $\mu\text{m}$  em etanol. As microcápsulas poliméricas reduzem sua média de 6,77  $\mu\text{m}$  em água para 1,89  $\mu\text{m}$  em etanol. As microcápsulas de frutas vermelha, assim como as cerâmicas, elevam sua média de diâmetro de 20,29  $\mu\text{m}$  em água para 33,02  $\mu\text{m}$  em etanol.

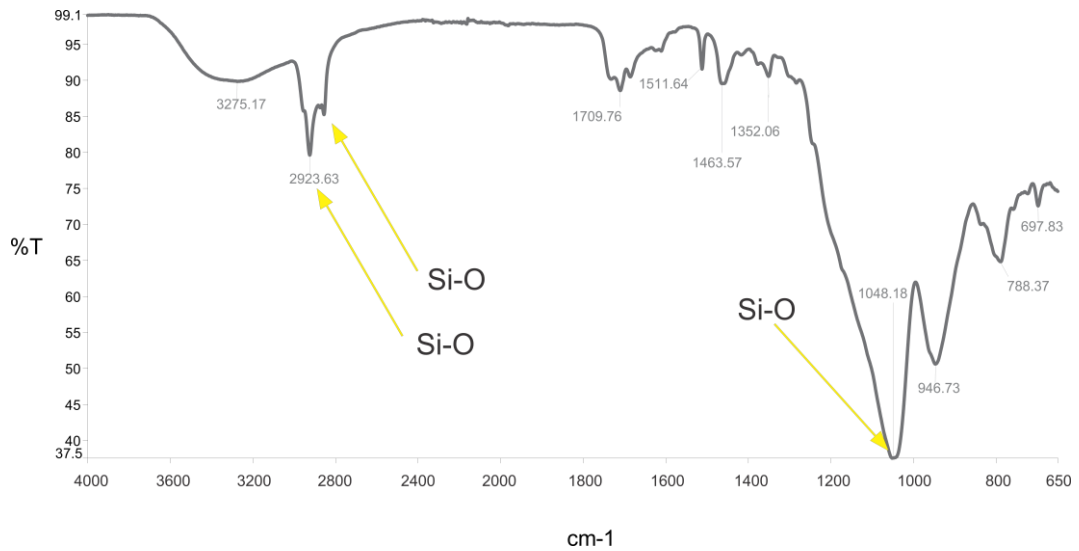
Os resultados dos testes de granulometria, tanto com a dispersão em água, quanto em etanol isopropílico, também mostraram-se bastante diferentes das análises das dimensões das partículas nos MEV. As microcápsulas de frutas vermelhas, que deveriam ser menores, possuem tamanho médio de partícula maior do que as microcápsulas de erva-doce (20,29  $\mu\text{m}$  em água e 33,02  $\mu\text{m}$  em etanol). O único resultado que se aproximou mais das dimensões previstas em MEV foi o tamanho médio de 1,89  $\mu\text{m}$  das microcápsulas poliméricas de erva-doce em etanol. Possivelmente, devido à limitação de detecção do granulômetro e como todas as partículas foram submetidas ao teste de granulometria após a secagem em dessecador, sem passar por dispersão prévia, com sonda ultrassônica, aglomerados de microcápsulas foram detectados pelo granulômetro e considerados micropartículas com tamanho superior ao indicado via MEV.

A aglomeração das microcápsulas verificadas através de MEV, segundo Carey (2008), advém da mecânica molecular. A ideia consiste em explicar por intermédio de fatores como ângulos de ligações, energia e tensão superficial o porquê de certas adesões (aproximações) químicas. Todos esses aspectos relacionam-se às forças intermoleculares de van der Waals advindas da polarização dos átomos, como dipolos induzidos ou instantâneos de interação fraca (COX *et al.* 2012). Nesse sentido, sugere-se que, devido ao tamanho reduzido das microcápsulas de frutas vermelhas e sua casca rugosa, que poderiam ser nanocápsulas, ocorreu o aumento da superfície de contato, causando a atração das partículas para grandes blocos de cápsulas.

Porte (2011) dispõe que quanto maiores e mais próximas do formato esférico menor é a tendência de aglomeração. Uma estrutura superficial irregular, devido à presença de depressões, aumenta a tendência de união das cápsulas.

Na Figura 63 é apresentado o espectro de FT-IR gerado para as microcápsulas cerâmicas de erva-doce.

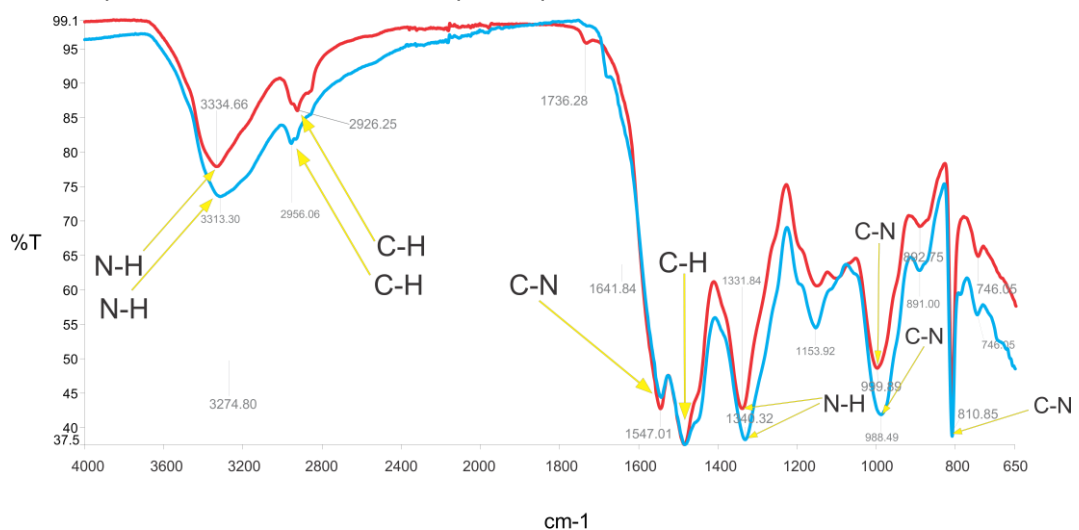
Figura 63 - Espectro de FT-IR das microcápsulas cerâmicas de erva-doce.



Fazendo um comparativo com o espectro proposto na revisão de literatura por Pedrotti Júnior *et al.* (2010) os mesmos picos similares presentes nas partículas cerâmicas de rodamina B obtidas pelo autor são indicados no FT-IR das microcápsulas cerâmicas de erva-doce desse estudo. Verifica-se que, aproximadamente, nas bandas entre 2800 e 3000  $\text{cm}^{-1}$  e entre 1000 e 1100  $\text{cm}^{-1}$ , há o par Si-O, indicando a presença do precursor cerâmico tetraetil ortosilicato ( $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$ ).

A Figura 64 traz o gráfico de FT-IR gerado para as microcápsulas poliméricas de erva-doce e frutas vermelhas.

Figura 64 - Espectros de FT-IR das microcápsulas poliméricas de erva-doce e frutas vermelhas.



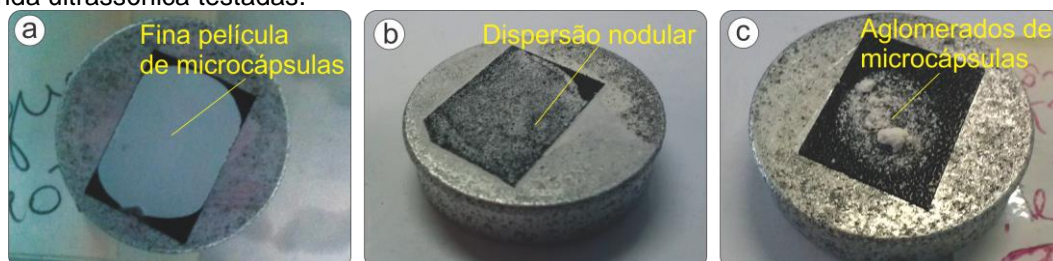
- Microcápsulas poliméricas de erva doce
- Nanocápsulas poliméricas de frutas vermelhas

Nos espectros das microcápsulas poliméricas são indicadas algumas das bandas de absorção que Escobar *et al.* (2011) associam a possíveis grupos químicos. A união de nitrogênio e hidrogênio (N-H), por exemplo, indica a presença do composto orgânico nitrogenado amina nas cápsulas. Alguns picos são apontados como sendo característicos de grupos contendo carbono e hidrogênio (C-H), que compreendem compostos alifáticos (substâncias orgânicas que contêm hidrocarbonetos sem a formação de anéis aromáticos). Algumas bandas ainda indicam pontos relativos a grupos formados por carbono e nitrogênio (C-N), os quais Escobar *et al.* (2010) associam com moléculas que possuem anéis triazínicos (anéis compostos por carbono, hidrogênio e nitrogênio) derivados da melamina.

#### 4.3 Aplicação de microcápsulas em tinta, água deionizada e etanol 99,8%

Com a presença de aglomerados após a obtenção das cápsulas, foram realizados testes com agitador magnético e sonda ultrassônica para expandir o grau de dispersão das partículas. Anteriormente aos resultados do posicionamento das amostras no MEV, algumas ponderações importantes sobre a dispersão em agitador magnético e sonda ultrassônica foram realizadas, mostrando informações relativas à preparação das amostras. Na Figura 65 estão organizadas imagens dos porta amostras com o comportamento macroscópico das microcápsulas na água, etanol e tinta.

Figura 65 - Fotografias com aspecto visual sobre os porta amostra do MEV para ambas as microcápsulas, poliméricas e cerâmicas de erva-doce. Característica plena para todas as amplitudes de sonda ultrassônica testadas.



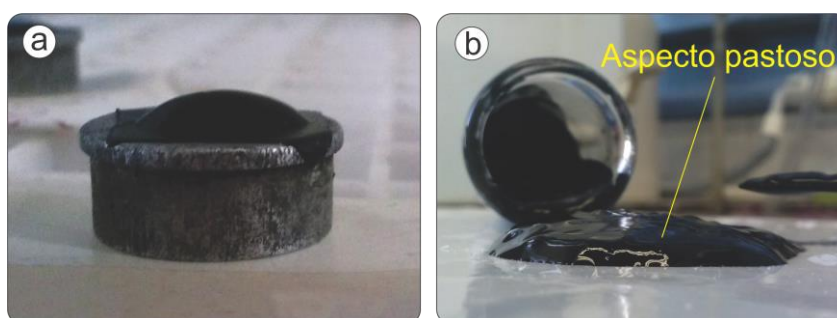
- (a) fina e frágil camada formada nas amostras de microcápsulas dispersas em água após a aplicação em sonda ultrassônica e secagem; (b) aspecto das amostras para a aplicação de microcápsulas em etanol por sonda ultrassônica após a secagem; (c) características das amostras, após a secagem, dispersa em água e etanol, aplicada em agitador magnético.

O uso em água deionizada e o etanol 99,8% visou avaliar possíveis diferenças de dispersão em relação à tinta. Como essas duas substâncias são voláteis, o etanol

mais do que a água, foi possível perceber a dispersão das cápsulas em escala macrométrica. A secagem, que ocorreu em dessecador, deixou as partículas com característica de dispersão perceptível a olho nu, como é mostrado na Figura 65. Em contrapartida, a tinta não permitiu a visualização das cápsulas devido à cor, presença de pigmentos e substâncias não voláteis. Através da análise fotográfica, é apontada uma fina camada branca sobre o porta amostra na Figura 65a, indicando a boa dispersão ocasionada por todas as amplitudes da sonda em água deionizada. No etanol, Figura 65b, a dispersão por sonda não parece ser tão boa quando na água, mas se comparada com a dispersão em agitador magnético, tanto para a água quanto para o etanol, Figura 65c, há um nível maior de dispersão.

É importante destacar que nas microcápsulas misturadas em água deionizada ocorreu a interação dessas com o vácuo do MEV. Ao serem posicionadas no equipamento, o vácuo modificou a forma de todos os espécimes nessa condição. As microcápsulas estavam soltas na película formada sobre o porta amostra. Por esse motivo, nas micrografias da Figura 68 as microcápsulas em água apresentam aspecto “craquelado”. O mesmo ocorreu para as microscopias com aplicação de 6,78 g, mas não é notado devido ao maior aumento feito para a grade de microscopias da Figura 67. A Figura 66 mostra o comportamento da tinta após a aplicação dos dois tipos de microcápsulas em amplitudes acima de 60%.

Figura 66 - Aspecto visual das misturas de tinta com microcápsulas poliméricas e cerâmicas para amplitudes de 60, 80 e 100%.



(a) porta amostra após a secagem com uma grande camada de mistura de tinta com microcápsulas cerâmicas; (b) aspecto pastoso da tinta com microcápsulas poliméricas para amplitudes de 60, 80 e 100%.

As amostras ficaram com aspecto pastoso, o que não é adequado para os cartuchos de impressão, onde a tinta deve ser pouco viscosa. Esse fator pode significar uma melhor dispersão por parte das cápsulas, mas é inadequado para o

intervalo de viscosidade das tintas de impressão. Desse modo, amplitudes acima de 60% podem não ser ideais para a aplicação, pois a tinta aumenta sua viscosidade misturada com as microcápsulas. É presumível que isto esteja relacionado com possíveis quantidades de óleo e outros resíduos que não microencapsularam, mesmo com a lavagem, ou ainda outras interações químicas com as cápsulas causadas pela sonda ultrassônica.

As Figuras 67 e 68 esquematizam duas grades de MEV apresentando os resultados dos parâmetros testados em agitador magnético e sonda ultrassônica para as microcápsulas em tinta preta, água deionizada e etanol 99,8%. O parâmetro de 40% de amplitude foi escolhido como a magnitude mais baixa para os testes, pois as cápsulas em água e etanol, visualmente, entravam em movimento, no recipiente usado, apenas em amplitudes superiores a essa.

Com o uso de um termômetro infravermelho, foi avaliada a temperatura de cada um dos fluídos, em todas as amplitudes. Em todas as amostras, para todas as amplitudes empregadas, a temperatura atingiu em média 70°C no tempo de 1 minuto e 30 segundos. De acordo com estudos de Marcuzzo (2012), uma análise termogravimétrica mostra que a resina da casca formada por melamina-formaldeído, em microcápsulas poliméricas de eicosano, degrada-se em 395°C. Já as microcápsulas deterioram-se em 285°C. Em uma mesma análise, para microcápsulas cerâmicas formuladas por TEOS de rodamina B, Pedrotti Júnior *et al.* (2010) apontam que a decomposição das micropartículas se dá a aproximadamente 320°C. Na curva termogravimétrica apresentada por Escobar *et al.* (2011) a resina de melamina-formaldeído começou a deteriorar em 340°C e as microcápsulas decomuseram-se somente a 356°C. Dessa forma, dificilmente há influência dos 70°C atingidos pela aplicação da sonda nas cápsulas.

Com a Figura 68 observa-se variações do comportamento dos meios líquidos; da tinta para a água deionizada e para o etanol 99,8% há um aspecto bem distinto. Pela observação após a secagem, as microcápsulas em água deionizada mostraram um nível de dispersão maior.

A Figura 67 aborda microscopias com um maior aumento (parâmetro médio de análise: 800x) para o valor de 6,78 g de microcápsulas nos 24 ml dos respectivos fluídos. Paralelamente, a Figura 68 apresenta microscopias com um menor aumento (parâmetro médio de análise: 50x) para a quantidade de 0,678 g nos 24 ml das substâncias.



Figura 67 - Grade de MEV das misturas de 6,78 g de microcápsulas poliméricas e cerâmicas de erva-doce em 24 ml de tinta preta, água deionizada e etanol 99,8%, através de agitador magnético e sonda ultrassônica. Parâmetro médio de análise: 800x.

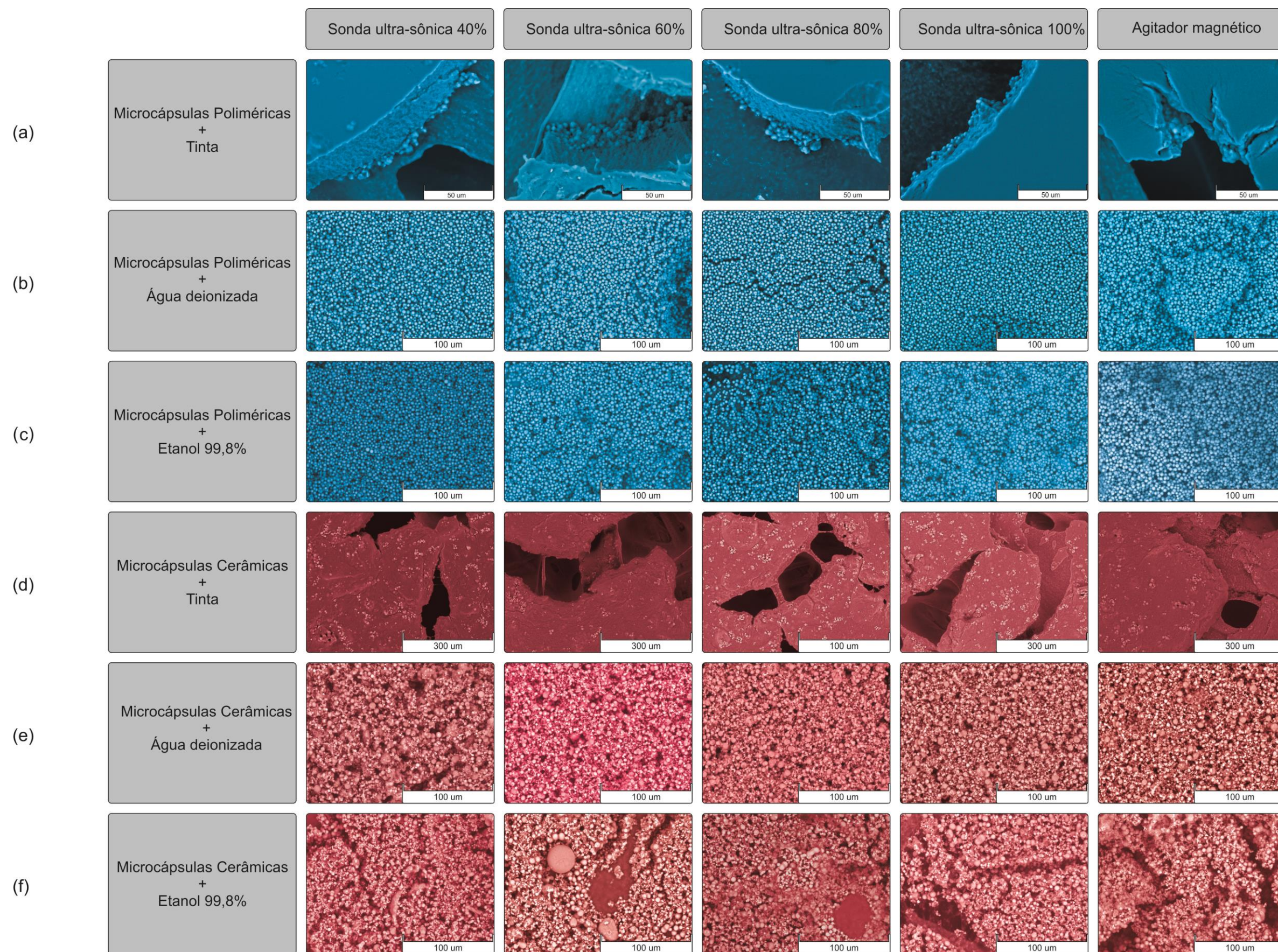
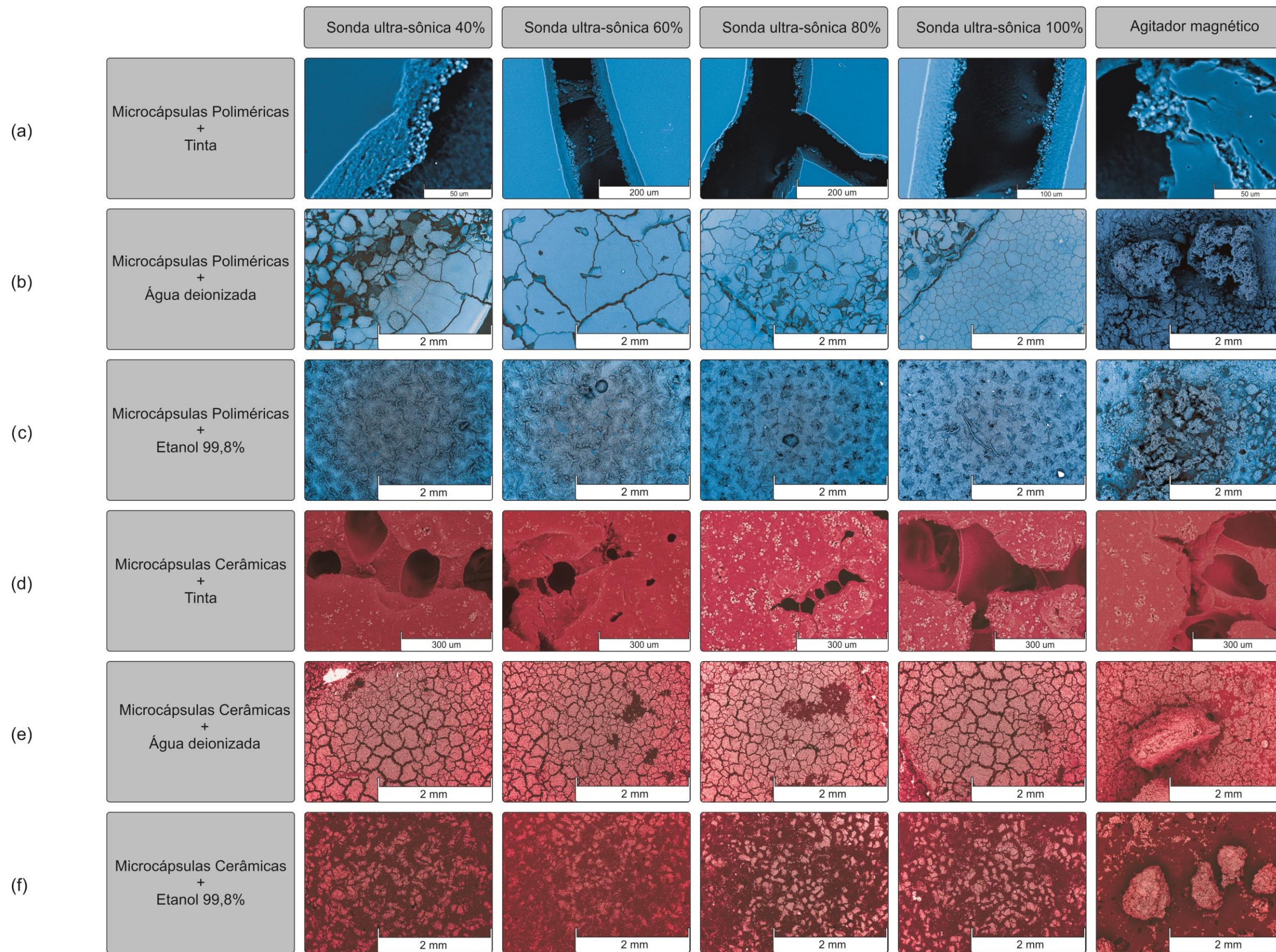




Figura 68 - Grade de MEV das misturas de 0,678 g de microcápsulas poliméricas e cerâmicas de erva-doce em 24 ml de tinta preta, água deionizada e etanol 99,8% através de agitador magnético e sonda ultrassônica. Parâmetro médio de análise: 50x.

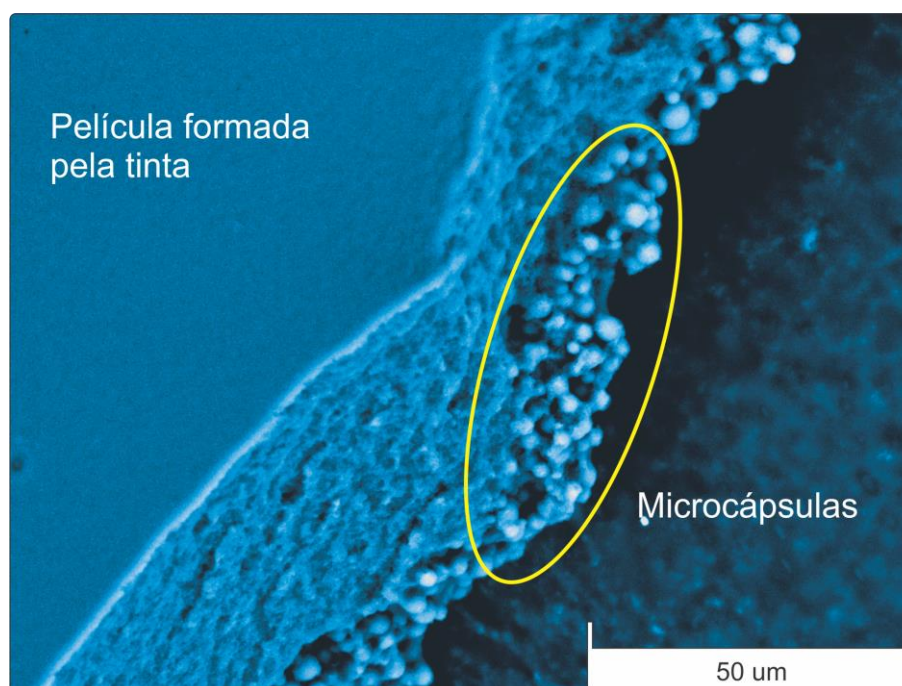




Por meio das microscopias apresentadas nas grades, nota-se que não há uma variação significativa de dispersão para amplitudes de 40 até 100% na sonda ultrassônica. Existe variação significativa entre a aplicação somente em agitador magnético comparada com a aplicação em sonda ultrassônica, notada principalmente na Figura 68.

Observa-se que, no caso das misturas de tinta com microcápsulas poliméricas, formou-se uma camada de tinta sobre os microinvolúculos. Pode-se perceber, na Figura 69, a presença das cápsulas apenas nas fendas que se formaram após a secagem das amostras.

Figura 69 - Micrografia em MEV da mistura de 0,678 g de microcápsulas poliméricas de erva-doce com 24 ml de tinta, aplicada em sonda ultrassônica durante 1 min e 30 s a uma amplitude de 40 %.



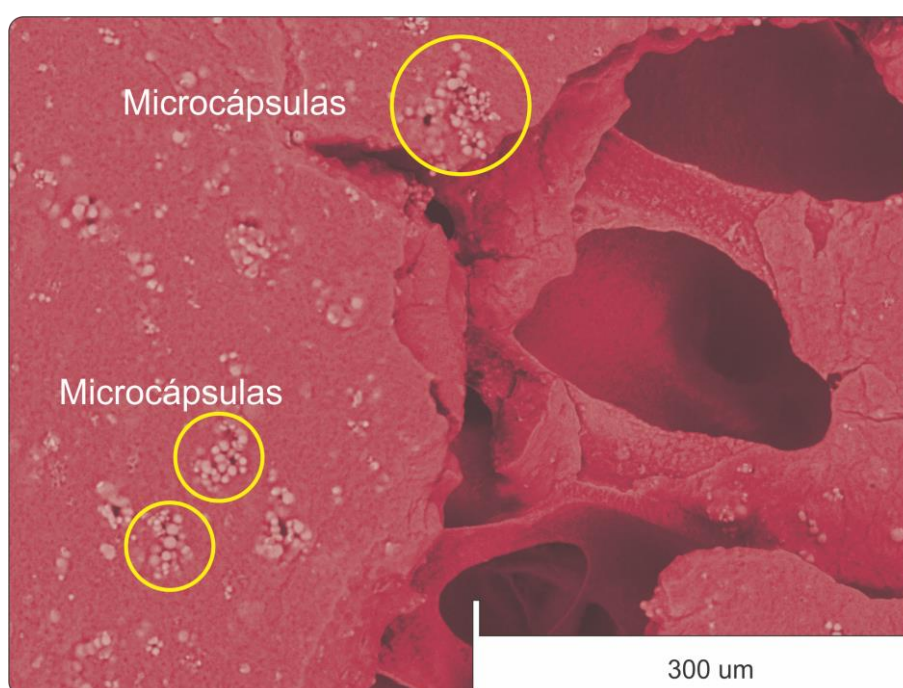
Observa-se, através do círculo amarelo, a formação de uma camada de microcápsulas abaixo da película de tinta.

Uma possível diferença de densidade das microcápsulas poliméricas, com relação à tinta, pode ter ocasionado a sedimentação das partículas abaixo da camada do líquido.

As cápsulas cerâmicas ficaram sobrepostas com a tinta como mostrado na Figura 70. Essa aderência pode estar associada, também, à questão da densidade dos invólucros em relação à tinta. É perceptível em água e etanol que as microcápsulas são mais densas do que esses fluidos, pois ocorre a sedimentação das

partículas (análise visual). Na tinta preta isto não pode ser visualizado devido às propriedades ópticas do fluido, que interferem na observação da decantação das cápsulas. Um estudo futuro de ensaios de picnometria - determinação da massa específica e densidade de líquidos e sólidos - é relevante, uma vez que aborda fatores físicos diretamente relacionados com os orifícios do cartucho e a impressão no substrato.

Figura 70 - Aspecto em MEV da mistura de 0,678 g de microcápsulas cerâmicas de erva-doce com 24 ml de tinta, aplicada em agitador magnético durante 15 minutos.



Os círculos amarelos mostram o aspecto de aderência das cápsulas cerâmicas na tinta.

Os resultados mostraram que a amplitude de 40% de agitação em sonda ultrassônica é ideal para a aplicação da tinta com as microcápsulas no cartucho. Pelas microscopias das Figuras 67 e 68, percebe-se que não há variação do aspecto das cápsulas aplicadas em diferentes amplitudes. O fato de magnitudes acima de 60% tornarem a tinta visivelmente mais pastosa também contribuiu para a escolha do valor de 40%. Como a agitação magnética não foi suficiente para dispersar os grumos de microcápsulas, aspecto notado principalmente em MEV para água e etanol, na Figura 68, a agitação magnética foi descartada enquanto meio de dispersão.

## 4.4 Caracterização das tintas

### 4.4.1 Densidade relativa e Viscosidade

A Tabela 2 - Densidade relativa das tintas CMYK, apresenta os resultados relativos ao cálculo de densidade relativa, equação (1), realizado em cada uma das quatro cores de tinta. O teste mensurou a massa da amostra para o volume de 1 cm<sup>3</sup>. Água deionizada foi aplicada como substância de referência.

Tabela 2 - Densidade relativa das tintas CMYK

TINTA	DENSIDADE
Ciano	1,0082 g/cm <sup>3</sup>
Magenta	1,0339 g/cm <sup>3</sup>
Amarela	1,0360 g/cm <sup>3</sup>
Preta	1,0268 g/cm <sup>3</sup>

O maior valor foi identificado para a tinta amarela, já a menor densidade foi observada na tinta ciano. A tinta magenta possui densidade relativa semelhante à amarela. Todas as amostras variaram pouco em relação à densidade da água deionizada que também foi quantificada ( $\rho_r = 0,998 \text{ g/cm}^3$ ). Possivelmente, a variação de densidade das tintas ocorre devido à massa específica dos elementos que constituem os pigmentos, corantes e o veículo.

Para o cálculo da viscosidade das tintas, mensurada pelo viscosímetro de Ostwald, foi aplicada a equação (3), os valores obtidos para esse parâmetro estão dispostos na Tabela 3.

Tabela 3 - Viscosidade das tintas CMYK.

TINTA	VISCOSIDADE
Ciano	1,5090 mPa.s
Magenta	1,8328 mPa.s
Amarela	2,2976 mPa.s
Preta	1,9910 mPa.s

A viscosidade da água foi medida com o mesmo aparelho (Ostwald) usado para as tintas, seu valor ficou igual a 0,897 mPa.s. A temperatura usada para os testes foi de 25°C. O tempo de escoamento foi ponderado quatro vezes para cada amostra, sendo aplicado à fórmula da viscosidade. O tempo de escoamento da água foi de 32 s; da tinta ciano de 54 s; da magenta de 64 s; da amarela de 80 s; e da preta de 70 s.

Dessa forma, a tinta amarela, além de ser a mais densa, é a mais viscosa dentre as amostras. A menor viscosidade, assim como densidade, foi identificada na tinta ciano. Destaca-se, baseado em Magdassi (2003), que a viscosidade das tintas para impressoras a jato é geralmente menor que 3 mPa.s, e para Calvert (2001), assumem o valor mínimo de 2 mPa.s. Sendo assim, as tintas amarela e preta, enquadram-se em um valor aceitável. Já as tintas ciano e magenta estão pouco abaixo do valor indicado.

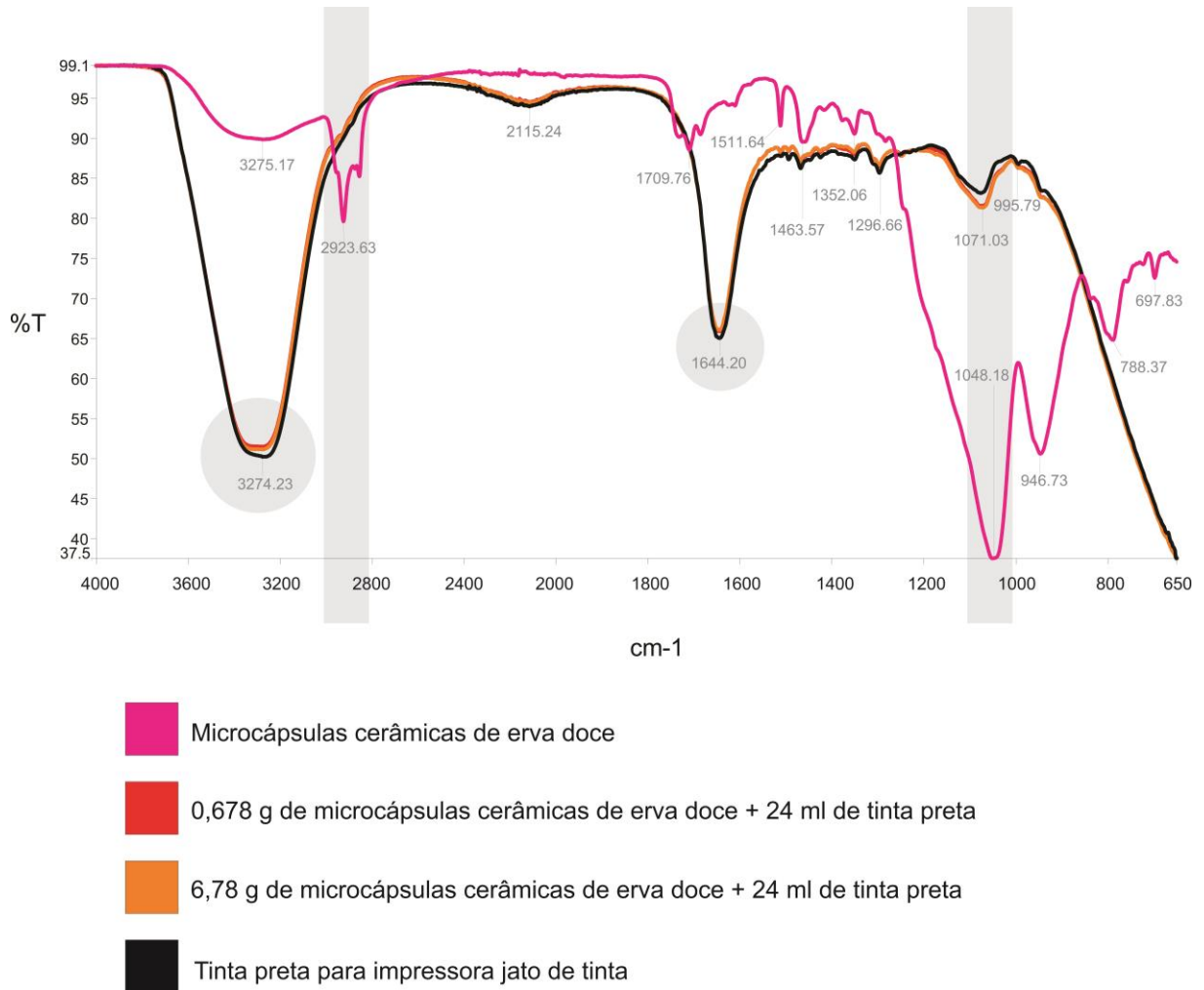
#### **4.4.2 Granulometria das tintas**

O ensaio de granulometria, também aplicado às tintas, não identificou a presença de partículas nas substâncias. A leitura do granulômetro capta, em teoria, partículas na faixa entre 0,04 e 2500 µm, mas, na prática, segundo a Prof. Dr. Annelise Kopp Alves, pesquisadora junto ao LACER, onde a análise de granulometria foi realizada, o aparelho interage de forma ótima satisfatoriamente com partículas maiores que 800 nm. Como informado por Mendel *et al.* (1999), Magdassi (2003), Bermel e Bugner (1999) e Calvert (2001), o tamanho dos pigmentos nas tintas para impressora a jato fica entre 100 e 200 nm e as impurezas não ultrapassam 400 nm. À vista disso, acredita-se que as partículas colorantes da tinta não foram detectadas pela difração dos lasers do aparelho.

#### **4.4.3 Caracterização da tinta preta com a presença de microcápsulas**

A Figura 71 mostra um comparativo de espectros de FT-IR das microcápsulas cerâmicas, da tinta preta pura e das misturas de tinta com partículas cerâmicas. Todas as misturas foram realizadas com aplicação em agitador magnético por 15 minutos e 40% de amplitude durante 1 minuto e 30 segundos em sonda ultrassônica.

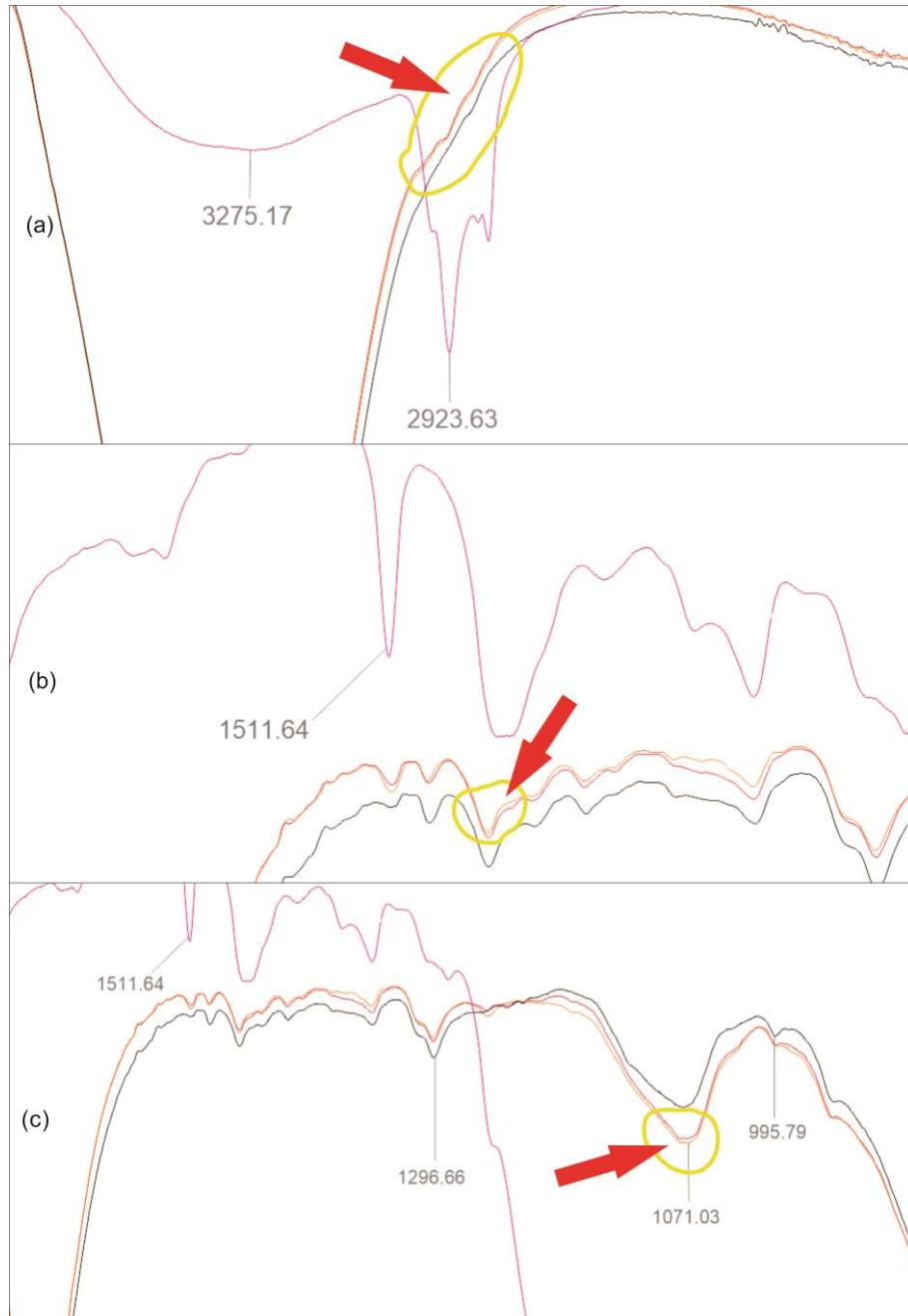
Figura 71 - Cruzamento de FT-IR das microcápsulas cerâmicas, das misturas de tinta com microcápsulas cerâmicas e da tinta preta pura.



Os espectros na Figura 71, quando observados no gráfico como um todo, apresentam sobreposição entre as misturas de tinta com microcápsulas e a tinta preta pura. A tinta preta possui dois picos bem característicos em  $3274\text{ cm}^{-1}$  e  $1644\text{ cm}^{-1}$  apontados pelos círculos cinzas. As microcápsulas cerâmicas possuem os picos mais característicos em  $2923\text{ cm}^{-1}$  e  $1048\text{ cm}^{-1}$ , discriminados pelas tarja cinza.

Porém, quando feita uma aproximação de alguns dos pontos dos espectros nota-se algumas disparidades que indicam a presença de microcápsulas nas misturas. A Figura 72 traz ampliações de alguns pontos dos espectros onde há distinções que apontam para a presença das cápsulas.

Figura 72 - Ampliações dos espectros das misturas de microcápsulas cerâmicas de erva-doce com tinta preta pura.



(a) oscilação do espectro indicando a presença de microcápsulas cerâmicas de erva-doce advindas do pico 2923  $\text{cm}^{-1}$ ; (b) variação pelo pico 1463  $\text{cm}^{-1}$ ; (c) variação referente ao pico 1048  $\text{cm}^{-1}$ .

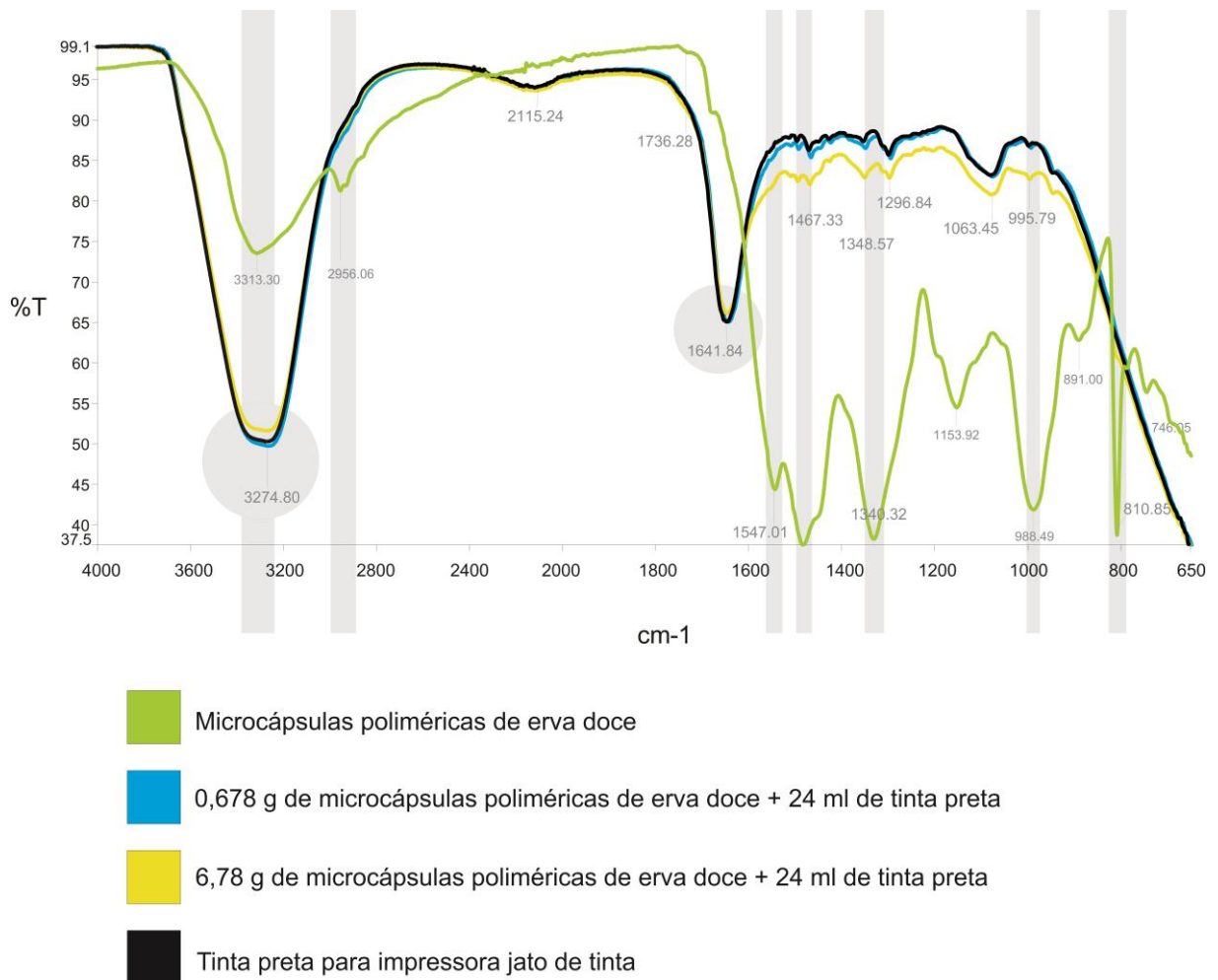
Pode-se notar, indicado pelos círculos amarelos e setas vermelhas, os locais do espectro, em 2923  $\text{cm}^{-1}$ , 1511  $\text{cm}^{-1}$  e 1071  $\text{cm}^{-1}$  onde ocorre uma variação das bandas quando comparadas com a tinta preta pura. Os picos geralmente acentuam-se ou oscilam nas partes apontadas. A modificação ocorre em bandas nas quais os picos do espectro das microcápsulas cerâmicas são mais acentuados. Nota-se,



também, que os picos são mais acentuados, avaliando-se pela transmitância, para a mistura de 6,78 g do que para a de 0,678 g.

Na Figura 73 é mostrado o cruzamento de infravermelhos das cápsulas poliméricas de erva-doce, da tinta preta pura e das misturas de tinta com as cápsulas.

Figura 73 - Cruzamento de FT-IR das microcápsulas poliméricas de erva-doce, das respectivas misturas e da tinta preta pura.

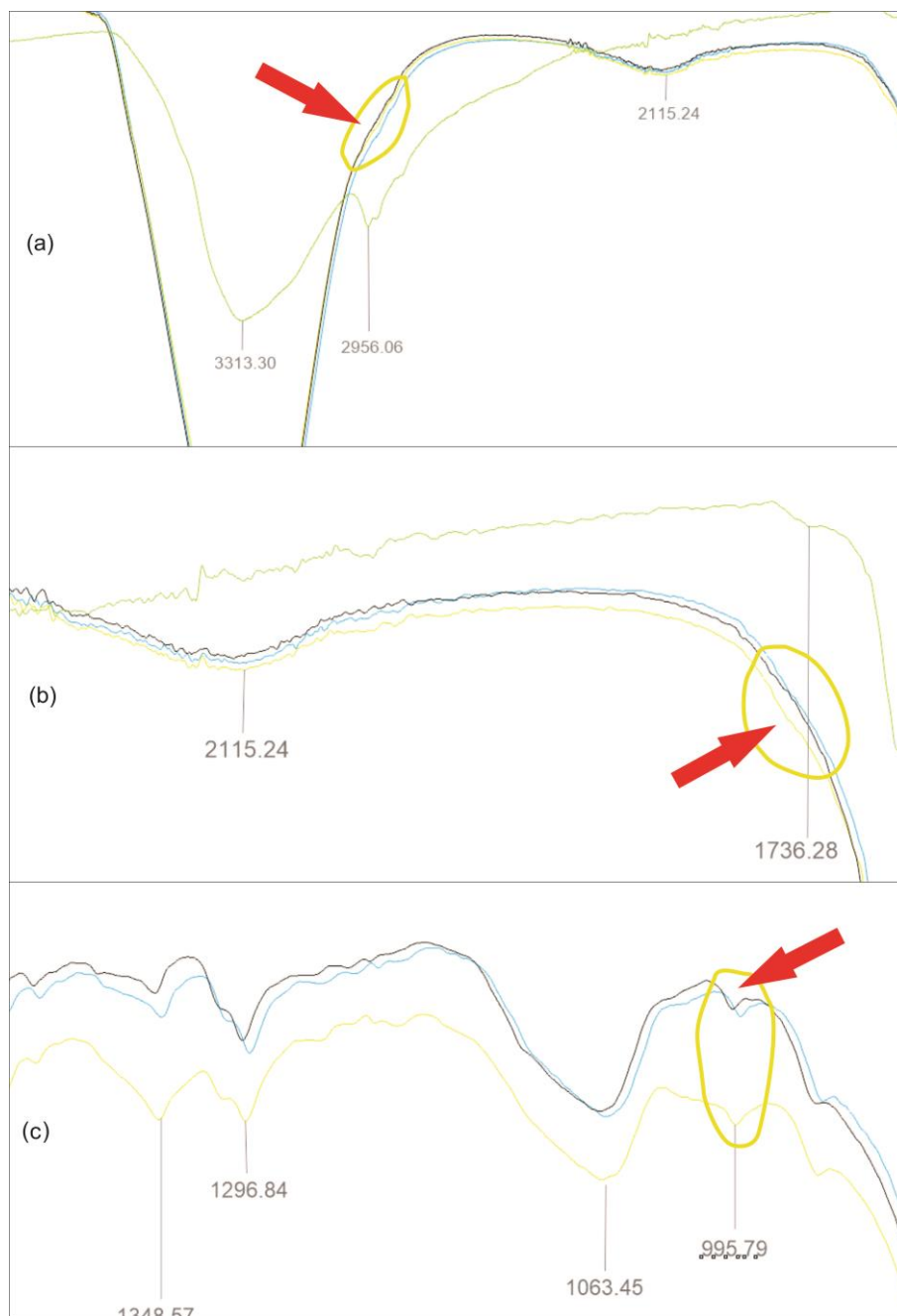


Da mesma forma que para as microcápsulas cerâmicas de erva-doce, ao analisar os espectros das misturas com relação a tinta preta pura e as microcápsulas poliméricas de erva-doce, num primeiro momento parece ocorrer uma sobreposição dos espectros das misturas com o espectro da tinta preta pura. Contudo, ao aproximar algumas partes dos espectros, nota-se, como mostrado na Figura 74, três partes do onde há variação das misturas com relação a alguns dos picos mais característicos das cápsulas poliméricas de erva-doce. Os dois picos intrínsecos à tinta preta, em  $3274\text{ cm}^{-1}$  e  $1641\text{ cm}^{-1}$  são também discriminados pelos círculos cinzas. Os picos



propostos por Escobar *et al.* (2011), característicos da cápsulas poliméricas, são identificados pelas faixas cinzas no espectro.

Figura 74 - Ampliações dos espectros das misturas de microcápsulas poliméricas de erva-doce com tinta preta pura.

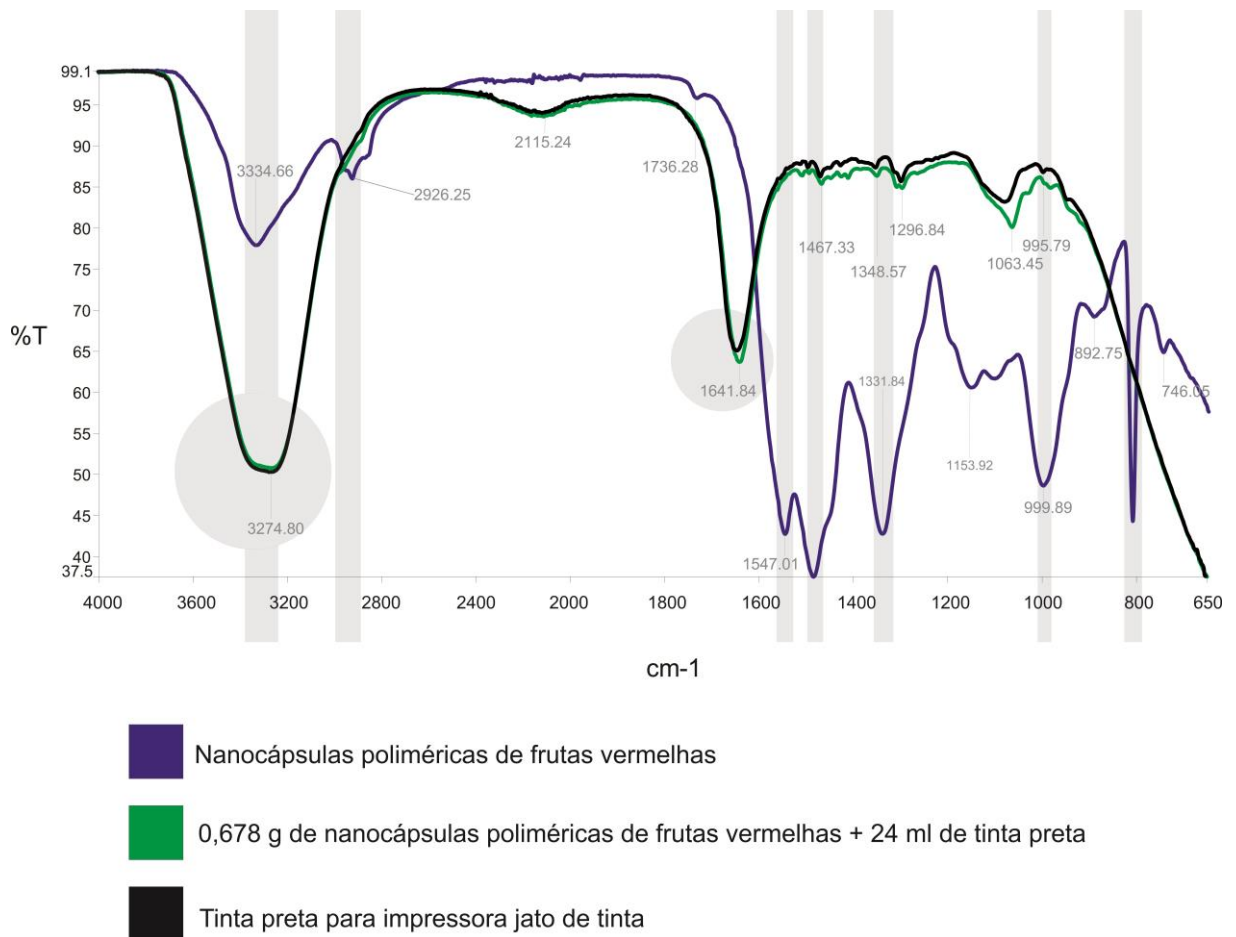


(a) oscilação do espectro indicando a presença de microcápsulas poliméricas de erva-doce advindas do pico 2956  $\text{cm}^{-1}$ ; (b) variação pelo pico 1736  $\text{cm}^{-1}$ ; (c) variação referente ao pico 995  $\text{cm}^{-1}$ .

Em  $2956\text{ cm}^{-1}$ ,  $1736\text{ cm}^{-1}$  e  $995\text{ cm}^{-1}$  pode-se perceber a oscilação dos espectros. No caso das microcápsulas poliméricas de erva-doce, a variação, em transmitância, é consideravelmente maior na mistura de 6,78 g do que na mistura de 0,678 g.

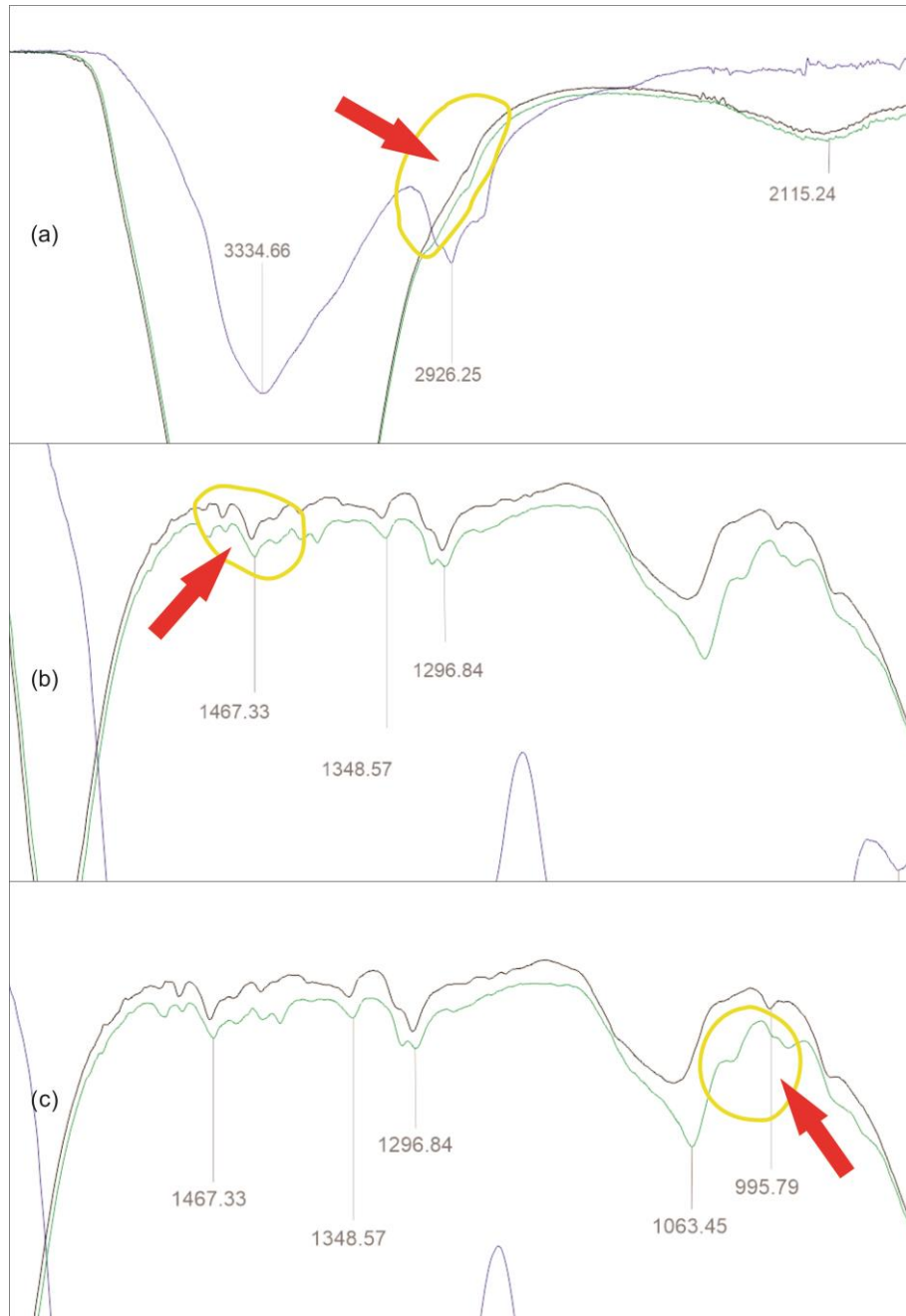
Para finalizar a caracterização por FT-IR das misturas de tinta preta pura com as microcápsulas é apresentado o cruzamentos dos espectros para as microcápsulas poliméricas de frutas vermelhas na Figura 75.

Figura 75 - Cruzamento de FT-IR das microcápsulas poliméricas de frutas vermelhas, das respectivas misturas e da tinta preta pura.



Assim como nas micropartículas cerâmicas e poliméricas de erva doce o cruzamento dos infravermelhos para a mistura com microcápsulas poliméricas de frutas vermelhas, apresentado na Figura 75, mostrou sobreposições genéricas entre o espectro da mistura de tinta com as cápsulas com relação ao espectro da tinta preta pura. Porém, da mesma foram são observadas, na Figura 76, bandas que oscilam, indicando a presença de microcápsulas.

Figura 76 - Ampliações dos espectros das misturas de microcápsulas poliméricas de frutas vermelhas com tinta preta pura.



(a) oscilação do espectro indicando a presença de microcápsulas poliméricas de frutas vermelhas advindas do pico  $2926\text{ cm}^{-1}$ ; (b) variação pelo pico  $1467\text{ cm}^{-1}$ ; (c) variação referente ao pico  $999\text{ cm}^{-1}$ .

Em  $2926\text{ cm}^{-1}$ ,  $1467\text{ cm}^{-1}$ ,  $999\text{ cm}^{-1}$  são circundadas as bandas em que ocorre uma pequena variação do espectro da mistura.

A Tabela 4 traz os resultados referentes ao teste de densidade relativa das misturas, realizado com uma balança de precisão e um dispersor manual eletrônico.

Tabela 4 - Resultado das densidades relativas para as misturas de cápsulas com tinta.

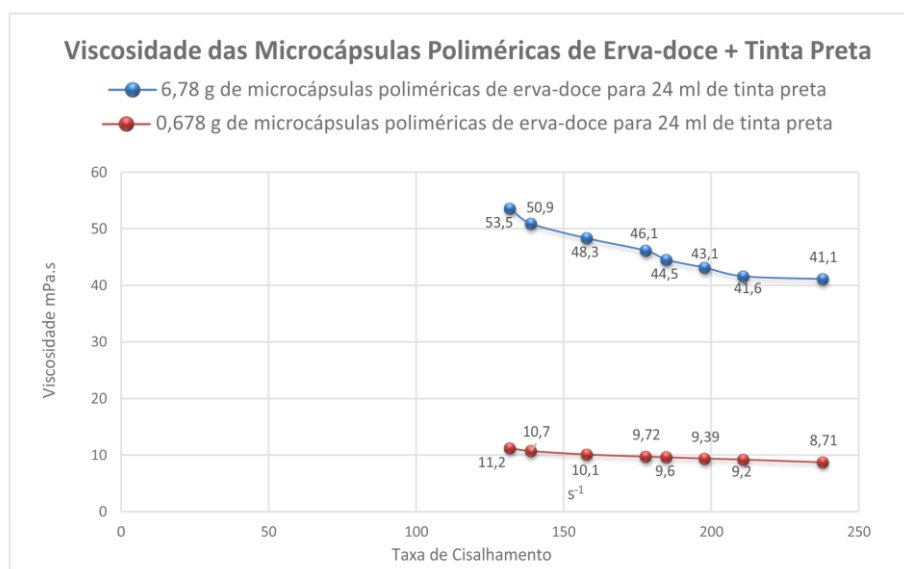
MISTURA	DENSIDADE g/cm <sup>3</sup>					Média
	1	2	3	4	5	
(a) Tinta preta com 6,78 g de microcápsulas cerâmicas de erva-doce	1,0348	1,0320	1,0345	1,0364	1,0340	1,0343
(b) Tinta preta com 0,678 g de microcápsulas cerâmicas de erva-doce	1,0123	1,0129	1,0156	1,0175	1,0143	1,0145
(c) Tinta preta com 6,78 g de microcápsulas poliméricas de erva-doce	1,0707	1,0660	1,0751	1,0712	1,0723	1,0710
(d) Tinta preta com 0,678 g de microcápsulas poliméricas de erva-doce	1,0228	1,0247	1,0261	1,0273	1,0209	1,0243
(e) Tinta preta com 0,678 g de microcápsulas poliméricas de frutas vermelhas	1,0266	1,0216	1,0241	1,0250	1,0233	1,0241

Os distintos valores de densidade apresentados na Tabela 4 podem ser interpretados a partir das equações (1) e (2). A equação (2) informa que a densidade é diretamente proporcional a massa da amostra, desse modo, ao acrescentar as respectivas quantias de microcápsulas na tinta, observou-se nas misturas (a) e (c) o aumento da densidade, condizendo com o esperado. Observa-se que a massa de 6,78 g apresentou um aumento de densidade quando comparada com a tinta preta pura (1,0268 g/cm<sup>3</sup>). Já para as misturas (d) e (e) - 0,678 g de microcápsulas poliméricas de erva doce e de frutas vermelhas, o valor da densidade é praticamente o mesmo que o da tinta preta pura, mostrando que a massa pouco influenciou na densidade final. No caso das microcápsulas cerâmicas de erva-doce, na mistura de 0,678 g, o valor da densidade mostrou-se duas casas decimais mais baixo. Isso pode ser explicado pela natureza porosa da casca cerâmica, onde o volume total das microcápsulas adicionadas é maior que a massa. Segundo Filipovic *et al.* (2009), Bogush e Zukoski (1991), Gharsallaoui *et al.* (2007) e Hu *et al.* (2007) a casca das cápsulas cerâmicas apresenta porosidade devido à natureza do material de síntese e pelo modelo de crescimento por agregação.

O valor da densidade relativa para a mistura de tinta com microcápsulas de frutas vermelhas foi empregado, a seguir, para o cálculo da viscosidade por viscosímetro de Ostwald. A utilização do viscosímetro de Brookfield fez-se necessária, pois quatro das nove amostras avaliadas não passaram pelo capilar do viscosímetro de Ostwald. As misturas de tinta com microcápsulas entupiram o capilar e o método não foi viável para elas.

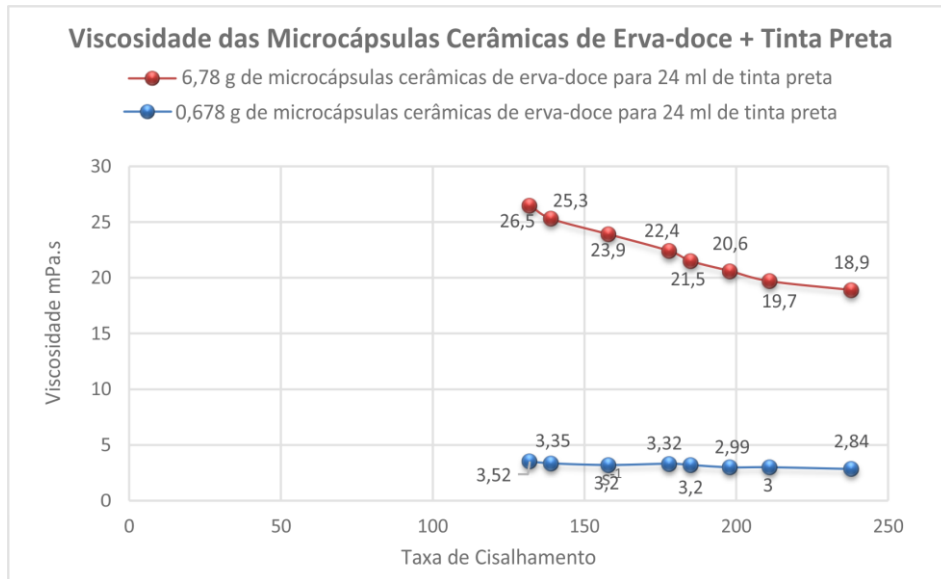
Os três gráficos das Figuras 77, 78 e 79 informam as viscosidades das misturas de tinta com as microcápsulas cerâmicas e poliméricas e a viscosidade da tinta preta pura em diferentes taxas de cisalhamento realizadas no viscosímetro de Brookfield.

Figura 77 - Gráfico de viscosidade para as misturas de tinta com microcápsulas poliméricas de erva-doce no viscosímetro de Brookfield.



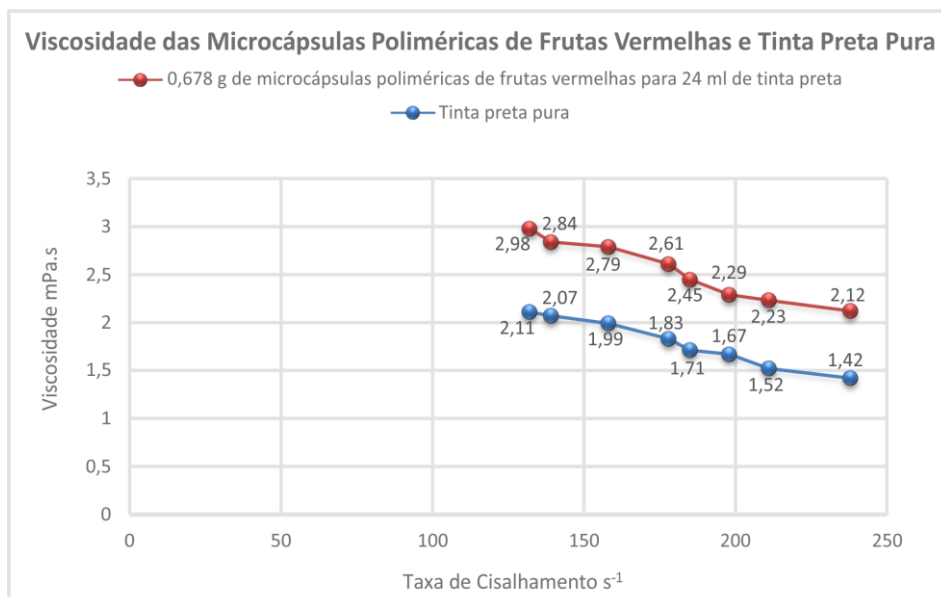
Os 0,678 g de microcápsulas poliméricas misturados em 24 ml de tinta preta atingiram o valor de 11,2 mPa.s para a taxa mínima de 132 s<sup>-1</sup> e 8,71 mPa.s para a taxa máxima de 238 s<sup>-1</sup>. A inserção de 6,78 g de microcápsulas poliméricas em 24 ml de tinta foi o parâmetro testado, para todas as misturas, com as maiores viscosidades em relação à taxa de cisalhamento. Em uma taxa mínima de 132 s<sup>-1</sup> a viscosidade chegou a 53,5 mPa.s, na taxa máxima de 238 s<sup>-1</sup> o valor ficou em 41,1 mPa.s.

Figura 78 - Gráfico de viscosidade para as misturas de tinta com microcápsulas cerâmicas de erva-doce no viscosímetro de Brookfield.



Já para as microcápsulas cerâmicas de erva-doce os 0,678 g inseridos em 24 ml de tinta preta apresentaram viscosidade de 3,52 mPa.s para a taxa mínima de 132  $s^{-1}$  e 2,84 mPa.s para a taxa máxima de 238  $s^{-1}$ , um valor considerado bom por Magdassi (2003) e Calvert (2001). A mistura de 6,78 g de microcápsulas cerâmicas em tinta preta resultou em uma viscosidade de 26,5 mPa.s para a menor taxa de 132  $s^{-1}$  e 18,9 mPa.s para a maior taxa de 238  $s^{-1}$ .

Figura 79 - Gráfico de viscosidade para as misturas de tinta com microcápsulas poliméricas de frutas vermelhas e para a tinta preta pura no viscosímetro de Brookfield.



Para as microcápsulas poliméricas de frutas vermelhas os 0,678 g inseridos em 24 ml de tinta preta apresentaram viscosidade de 2,98 mPa.s para a taxa mínima de  $132 \text{ s}^{-1}$  e 2,12 mPa.s para a taxa máxima de  $238 \text{ s}^{-1}$ . A tinta preta pura para a taxa de  $132 \text{ s}^{-1}$  ficou em 2,11 mPa.s e para a taxa máxima de  $238 \text{ s}^{-1}$  ficou com 1,42 mPa.s. Ambas as curvas situam-se dentro do valor considerado ideal por Magdassi (2003) e Calvert (2001)

Como a mistura com microcápsulas de frutas vermelhas foi a única que passou pelo capilar do viscosímetro de Ostwald, seu valor pode ser mensurado da mesma forma que as tintas, de acordo com a formula (2). Sendo assim, o resultado do valor da viscosidade para 24 ml de tinta preta contendo 0,678 g de microcápsulas de frutas vermelhas ficou igual a 2,3846 mPa.s nesse tipo de viscosímetro. Dessa forma, quanto a medida da viscosidade, não há diferenças significativas para a mistura de tinta com microcápsulas de frutas vermelhas e para a tinta preta pura nos diferentes viscosímetros.

O valor de 2,3846 mPa.s é um parâmetro de viscosidade relevante para o funcionamento pleno do sistema do cartucho termoelétrico. Comparando a viscosidade da tinta preta pura (1,9910 mPa.s) com a viscosidade da mistura com microcápsulas de frutas vermelhas, obtém-se uma pequena diferença, apenas 0,3936 mPa.s de variação. Outro aspecto que pode ser considerado é a relação junto da tinta amarela. Com o viscosímetro de Ostwald a viscosidade para a tinta amarela ficou em 2,2976 mPa.s. Se comparada a viscosidade da tinta amarela pura com a viscosidade da mistura de tinta preta com microcápsulas de frutas vermelhas, a variação é de apenas 0,087 mPa.s. Desse modo, se a viscosidade da tinta amarela é empregada para uma boa performance do cartucho, possivelmente a viscosidade da mistura com microcápsulas de frutas vermelhas esteja adequada para o mesmo. Todavia, as altas viscosidades das misturas envolvendo o valor de 6,78 g podem influenciar o funcionamento do sistema de forma negativa, desconfigurando parâmetros físicos preestabelecidos, fazendo com que a tinta não seja ejetada pelos orifícios.

## 4.5 Caracterização dos papéis

Os espectros de EDS, apresentando os elementos químicos, o percentual de peso de cada elemento e o percentual atômico dos papéis, são observados nas Figuras 80, 81, 82 e 83.

Figura 80- Espectro de EDS e quantificação dos principais elementos do papel *office*.

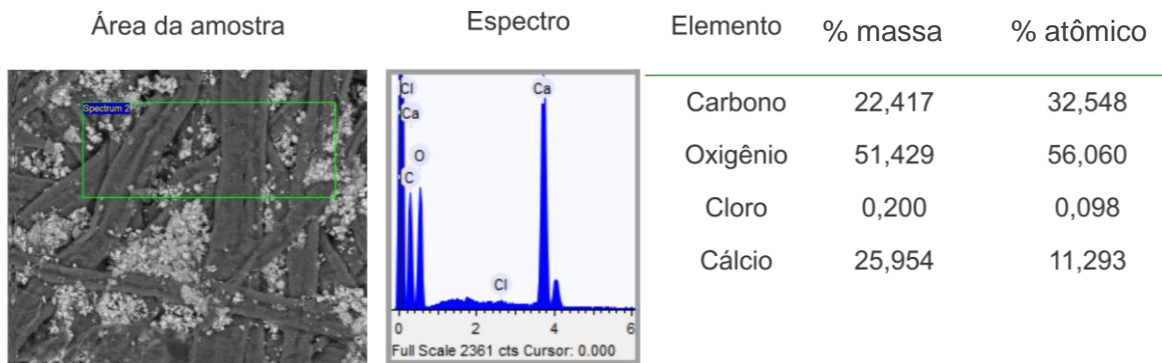


Figura 81- Espectro de EDS e quantificação dos principais elementos do papel sulfite.

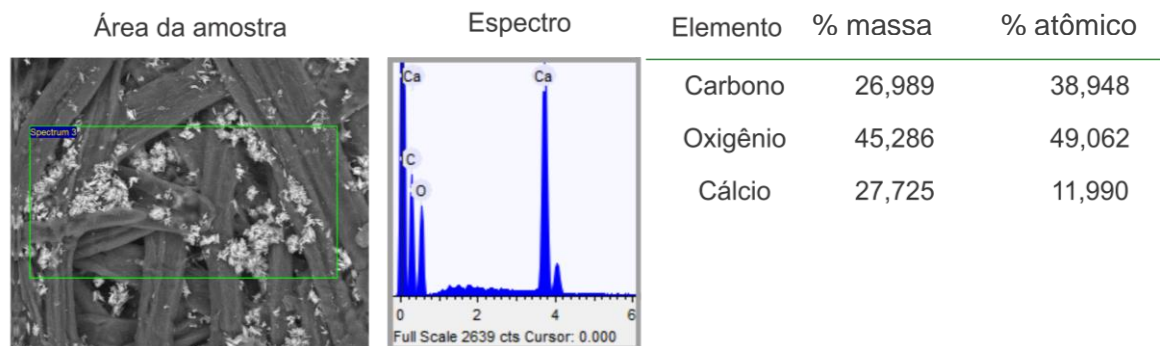


Figura 82- Espectro de EDS e quantificação dos principais elementos do papel reciclado.

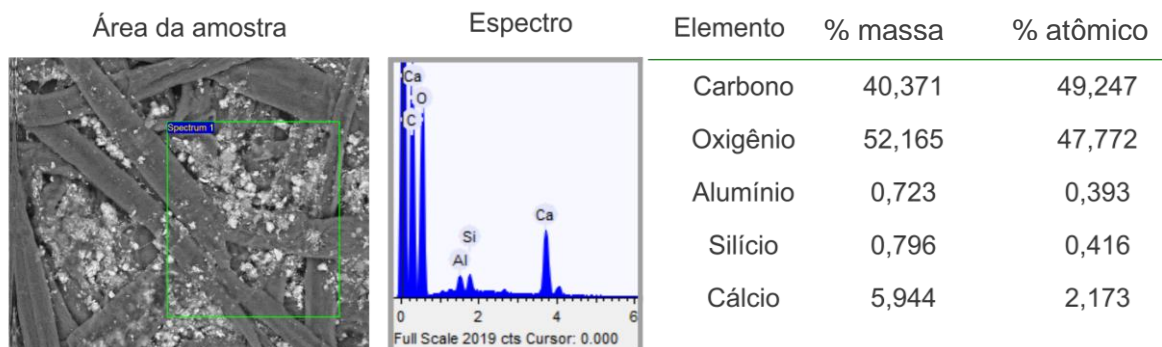
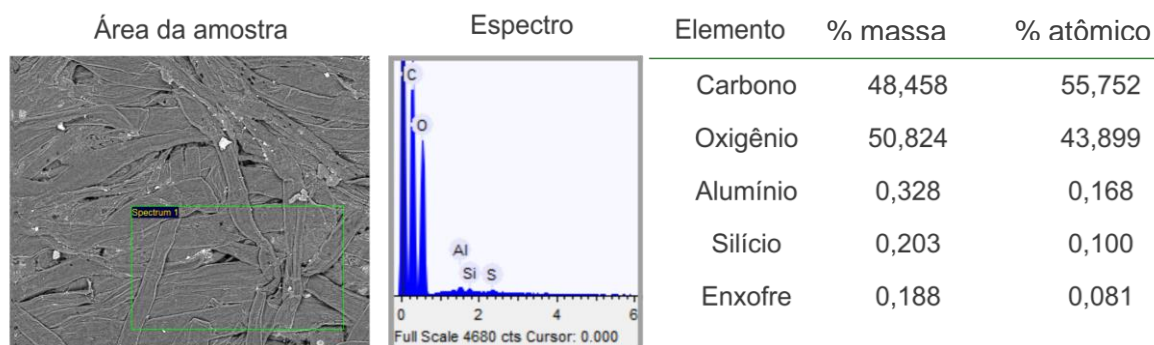




Figura 83- Espectro de EDS e quantificação dos principais elementos do papel *kraft*.

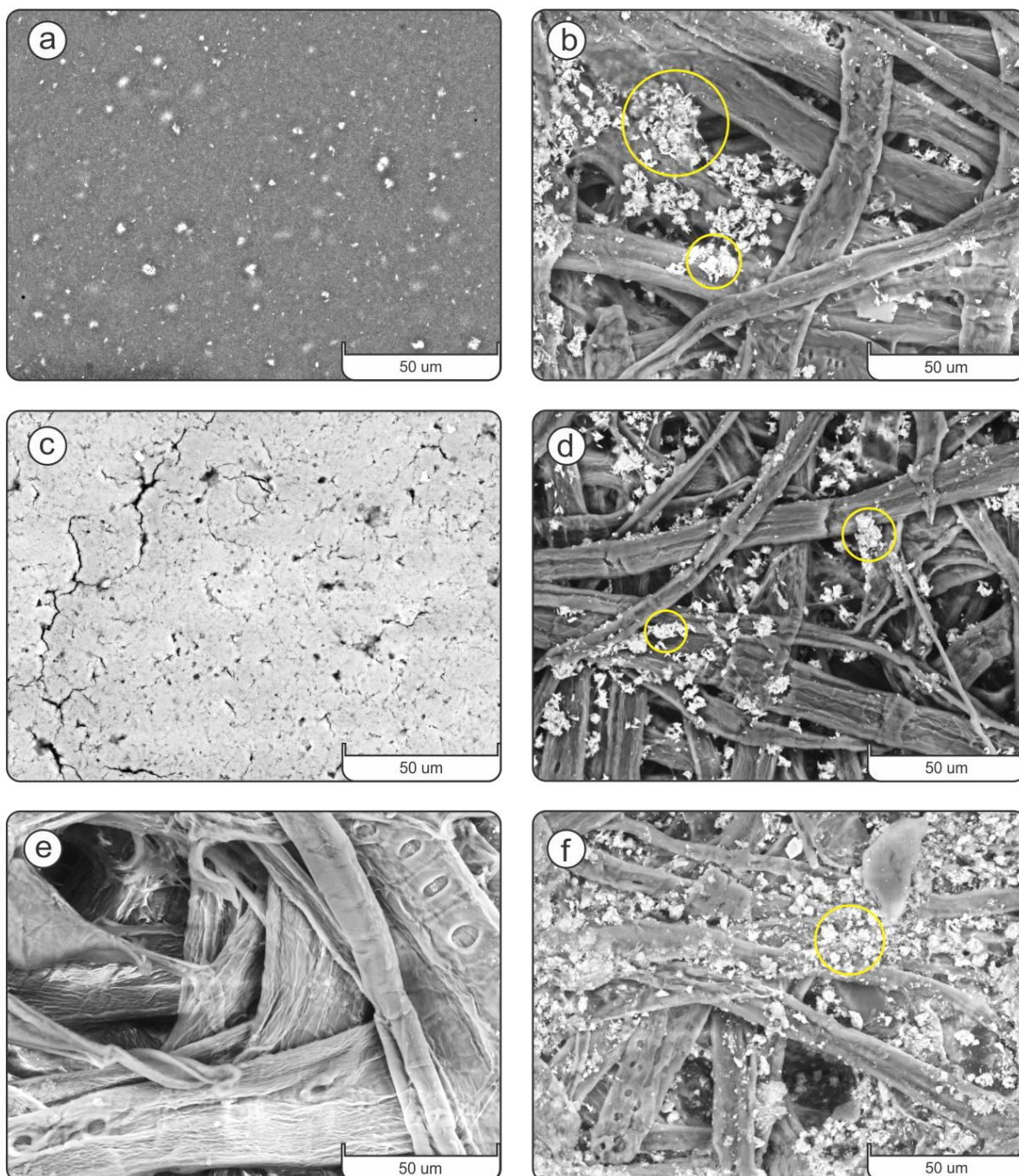
Nas Figura 80 e 81, além de carbono e oxigênio, uma grande quantidade de cálcio é visualizada: aproximadamente 26% em %massa para o papel *office* (Figura 80) e 28% em %massa para o papel sulfite (Figura 81). Destarte, embasado em Monteiro *et al.* (2008) e Carvalho (1997), pode-se supor que a substância de carga desses dois substratos é o carbonato de cálcio.

O terceiro EDS, na Figura 82, apresenta o espectro do papel reciclado, cuja presença de elementos característicos do caulim é notada (0,72% de alumínio e 0,8% de silício em %massa). Contudo, 6% em %massa de cálcio também se mostra no espectro, indicando a possibilidade de uso de carbonato de cálcio como material de preenchimento, assim como foi discutido por Monteiro *et al.* (2008) e Carvalho (1997). Isso sugere que existem os dois elementos nesse tipo de papel. Como informa Baer (2005), o papel reciclado é característico por unir as fibras de vários tipos de papéis que já foram utilizados e voltaram ao processo de produção.

O espectro da Figura 83 mostra a presença de alumínio na composição do papel *kraft*. Segundo Coles e Kirwan (2011), o papel *kraft* é geralmente laminado com alumínio, pois é usado para embalagens de alimentos. Além de proteger, esse material torna-o mais resistente. Apesar do recobrimento, o papel *kraft* não apresenta estruturas no meio de suas fibras, diferente dos três papéis citados anteriormente. Os elementos constituintes poderiam indicar também a presença de caulim nas fibras, mas não há nenhum tipo de estrutura de preenchimento visível nas microscopias eletrônicas de varredura.

A Figura 84 estrutura as microscopias eletrônicas de varredura dos seis suportes propostos para a aplicação das microcápsulas.

Figura 84 - Micrografias de MEV dos suportes.



(a) papel fotográfico; (b) papel office; (c) papel lustroso; (d) papel sulfite; (e) papel kraft; (f) papel reciclado. Os elementos indicados pelos círculos amarelos nos papéis office, sulfite e reciclado são produtos de carga e/ou cobertura, tais como: o caulim e o carbonato de cálcio. Parâmetro de análise: 1000x. Voltagem de aceleração: 15 kV.

O papel escolhido para os testes de impressão foi o *kraft* (Figura 84e), pois sua estrutura fibrosa aparenta ser a mais uniforme, sem adição de substâncias de carga e/ou cobertura como caulim ou carbonato de cálcio. Os papéis lustroso (Figura 84c) e fotográfico (Figura 84a), indicados como porosos, possuem uma superfície muito lisa, dificultando o ancoramento mecânico das cápsulas. Os papéis reciclado (Figura 84f), *office* (Figura 84b) e sulfite (Figura 84d), apesar de bastante fibrosos, possuem elementos de carga como os supracitados. Essas substâncias são observadas nas microscopias em blocos esbranquiçados, identificadas por círculos amarelos, e podem dificultar a visualização das cápsulas após a impressão.

#### 4.6 Caracterização da impressão

A etapa de impressão correspondente aos últimos testes elaborados nessa pesquisa não demonstrou resultados satisfatórios sobre a aplicação prática das microcápsulas cerâmicas e poliméricas com óleo essencial de erva-doce. De acordo com Mendel (1999), Magdassi (2003), Bermel e Bugner (1999) e Carlvert (2001), o tamanho de impurezas na tinta não pode ultrapassar 400 nm para uma boa e contínua impressão, pois ocorre o entupimento dos orifícios dos cartuchos. Como as microcápsulas produzidas eram, aproximadamente, dez vezes maiores que os 400 nm sugeridos, em média 3  $\mu\text{m}$  para as poliméricas e 4  $\mu\text{m}$  para as cerâmicas, ocorreu o entupimento, representado por MEV dos orifícios do cartucho após a impressão nas Figuras 85, 86 e 87. Além disso, a alteração da viscosidade da tinta pura para uma maior viscosidade em todas as misturas, principalmente as que envolvem 6,78 g de microcápsulas, pode ter influenciado diretamente para o colapso do sistema. Mesmo a viscosidade mais baixa, 3,52 mPa.s para a taxa de cisalhamento mínima de 132  $\text{s}^{-1}$  e 2,84 mPa.s para a taxa máxima de 238  $\text{s}^{-1}$ , observada na mistura de 0,678 g de micropartículas cerâmicas, pode não ter se adequado ao sistema.

Para os 8 cartuchos avaliados com microcápsulas cerâmicas e poliméricas de erva-doce apenas a primeira folha impressa apresentava cheiro característico do óleo essencial. Após a saída de uma única folha impressa com microcápsulas o sistema termoelétrico parou de funcionar e a tinta deixou de ser expelida. Ou seja, tanto para a utilização de microcápsulas cerâmicas e poliméricas, em qualquer uma das proporções (6,78 g e 0,678 g) em cartuchos coloridos e de tinta preta, com e sem filtros, o resultado foi o entupimento da saída dos jatos de tinta após a primeira folha impressa. Microscopias eletrônicas de varredura com a identificação das cápsulas nas fibras do papel *kraft* após o processo de impressão podem ser observadas nas Figuras 85, 86 e 87.

Portanto, com os resultados obtidos, buscou-se a produção de microcápsulas com dimensões reduzidas, tomando como base o estudo proposto por Escobar *et al.* (2011) sobre a obtenção de microinvólucros poliméricos de frutas vermelhas. O resultado com essas partículas mostrou, através da avaliação com o 9º cartucho empregado para os testes, que não houve entupimento do sistema termoelétrico, pois o tamanho médio das cápsulas ficou igual a 250 nm. Foi constatado que após 40 páginas de impressão o aroma de frutas vermelhas ainda se fazia presente.

Todos esses aspectos podem ser constatados junto dos esquemas das nas Figuras 85, 86 e 87. Nesses, espectros de FT-IR, MEV dos orifícios e das folhas após a impressão, comprovam o entupimento dos bicos de impressão. Verifica-se, também, a presença de microcápsulas cerâmicas e poliméricas de erva-doce apenas na primeira folha impressa e também a eficiência do sistema empregando microcápsulas de frutas vermelhas com MEV da 1ª, 20ª e 40ª folha e dos orifícios livres de entupimento.

Apenas um orifício de cada cartucho e uma área do papel são mostrados nas Figuras 85 e 86, mas é importante destacar que essas micrografias representam o que ocorreu com praticamente todos os orifícios e superfície dos papéis avaliados.

Juntamente, a Figura 87 corresponde aos testes de impressão para o cartucho com microcápsulas de frutas vermelhas.

A Figura 85 mostra os resultados para as microcápsulas cerâmicas de erva-doce. Primeiro, os gráficos de FT-IR da tinta preta, do papel e das microcápsulas poliméricas e cerâmicas de erva-doce. Depois, infravermelhos das folhas impressas para cada cartucho. A tarja vermelha perpassa regiões onde há particularidades do espectro das microcápsulas cerâmicas, principalmente os pontos indicados por Pedrotti Júnior *et al.* (2010) como sendo sílica ( $\text{SiO}_2$ ), entre  $1000$  e  $1100\text{ cm}^{-1}$  e entre  $2700$  e  $3100\text{ cm}^{-1}$ . Há ainda uma banda de semelhança, aproximadamente entre  $1450$  e  $1750\text{ cm}^{-1}$ . Já a tarja azul indica a presença de bandas que se mostraram aparentes no espectro do papel *kraft*, na região entre  $1200$  e  $650\text{ cm}^{-1}$ .

Em nenhum infravermelho após a impressão é notada a presença de picos característicos da tinta preta. Ainda no esquema da Figura 85 pode-se visualizar como as microcápsulas ficaram entupidadas nos orifícios dos cartuchos, presas nos bocais de saída de tinta, e ainda a identificação de uma quantidade relativamente pequena de cápsulas presentes nas fibras de papel *kraft*.

Na Figura 86 estão dispostos os resultados de impressão para as microcápsulas poliméricas de erva-doce organizados da mesma forma que na Figura 85 para os testes com partículas cerâmicas. A faixa vermelha se sobrepõe por partes dos espectros onde há bandas similares às do gráfico dos microinvólucros poliméricos. São destacadas, principalmente, partes do espectro onde há os grupos químicos indicados por Escobar *et al.* (2011), entre  $650$  e  $970\text{ cm}^{-1}$ , entre  $1100$  e  $1600\text{ cm}^{-1}$  e entre  $2900$  e  $3500\text{ cm}^{-1}$ . As bandas marcadas pelo azul mostram os picos típicos do espectro do papel *kraft*, entre  $970$  e  $1100\text{ cm}^{-1}$ . Microscopias eletrônicas de varredura dos orifícios do cartucho, na Figura 86, indicam o mesmo fato ocorrido para os testes com cápsulas cerâmicas: entupimento dos bicos de impressão.

A última etapa dos resultados da pesquisa, relativa à aplicação de microcápsulas de frutas vermelhas, é mostrada na Figura 87, onde os procedimentos experimentais adotados para a fase de impressão estão dispostos através de FT-IR e MEV. A faixa vermelha mostra as regiões referentes aos picos para a presença de microcápsulas de frutas vermelhas nas folhas de papel impresso. A semelhança dos picos pode ser observada nas bandas entre 650 e 970  $\text{cm}^{-1}$ , entre 1250 e 1650  $\text{cm}^{-1}$  e entre 2800 e 3400  $\text{cm}^{-1}$ . A região do espectro com característica do papel *kraft* situa-se entre 970 e 1250  $\text{cm}^{-1}$ .

Os espectros de FT-IR das folhas impressas exibem bandas com perfis do papel e das cápsulas, ratificando o que é observado pelas imagens de MEV: há presença de microinvólucros nas fibras após a impressão. Portanto, pode-se dizer que algumas das microcápsulas foram ejetadas pelos orifícios antes de entupi-los. Mas, é com a aplicação das microcápsulas de frutas vermelhas que o potencial de uso de invólucros por sistema termoelétrico a jato de tinta se mostra viável.

As fibras dos papéis impressos possuem uma grande quantidade de micropartículas de frutas vermelhas, os orifícios de impressão ficaram livres de cápsulas obstruídas e os espectros de FT-IR identificam a presença de picos referentes ao papel e aos microenvoltórios de frutas vermelhas na 1ª, 20ª e 40ª folhas impressas.



Figura 85 - Esquema com os resultados da impressão para as microcápsulas cerâmicas de erva-doce, avaliados através de FT-IR e MEV dos orifícios dos cartuchos e folhas de papel *kraft*.

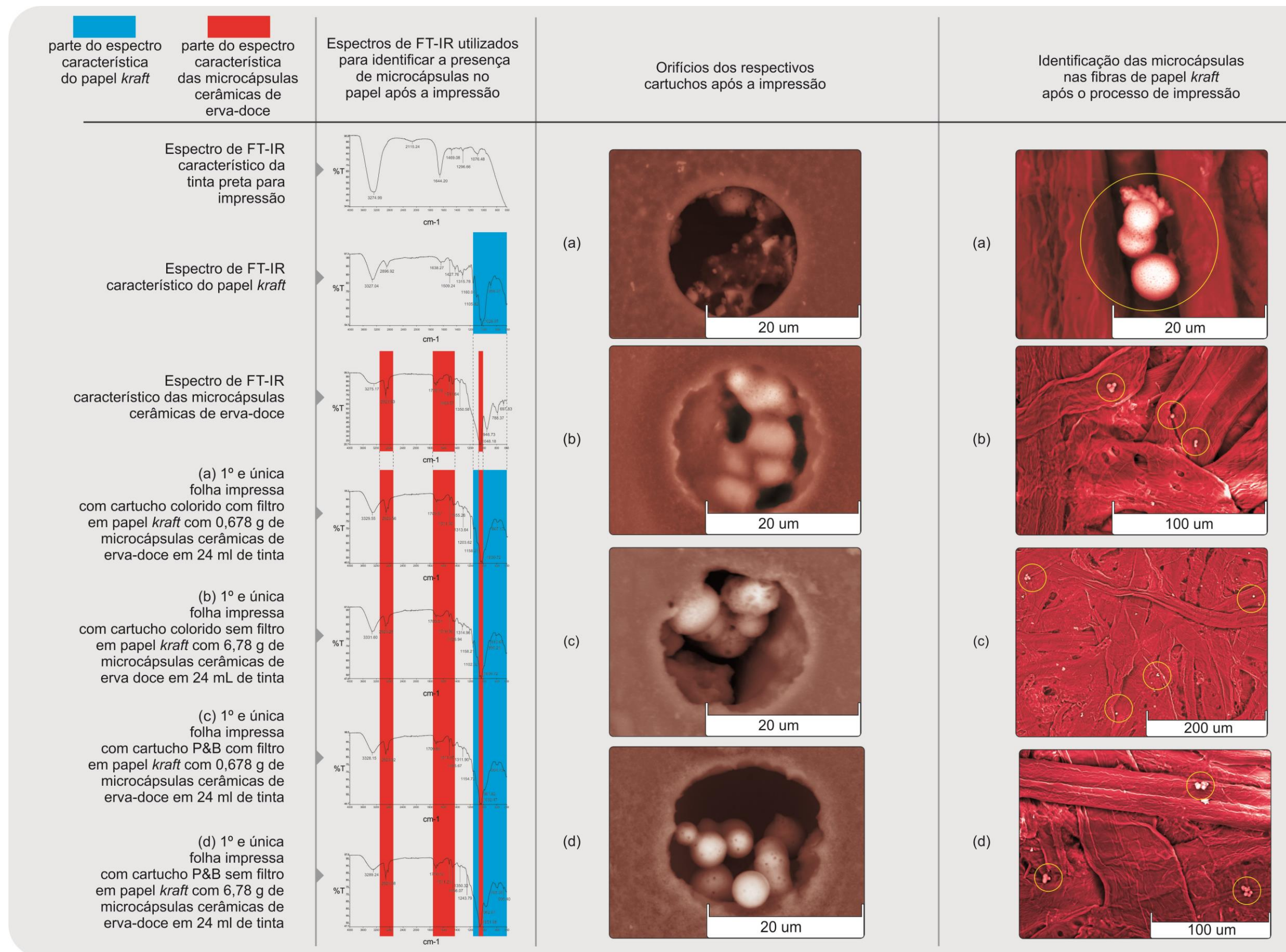




Figura 86 - Esquema com os resultados da impressão para as microcápsulas poliméricas de erva-doce, avaliados através de FT-IR e MEV dos orifícios dos cartuchos e folhas de papel *kraft*.

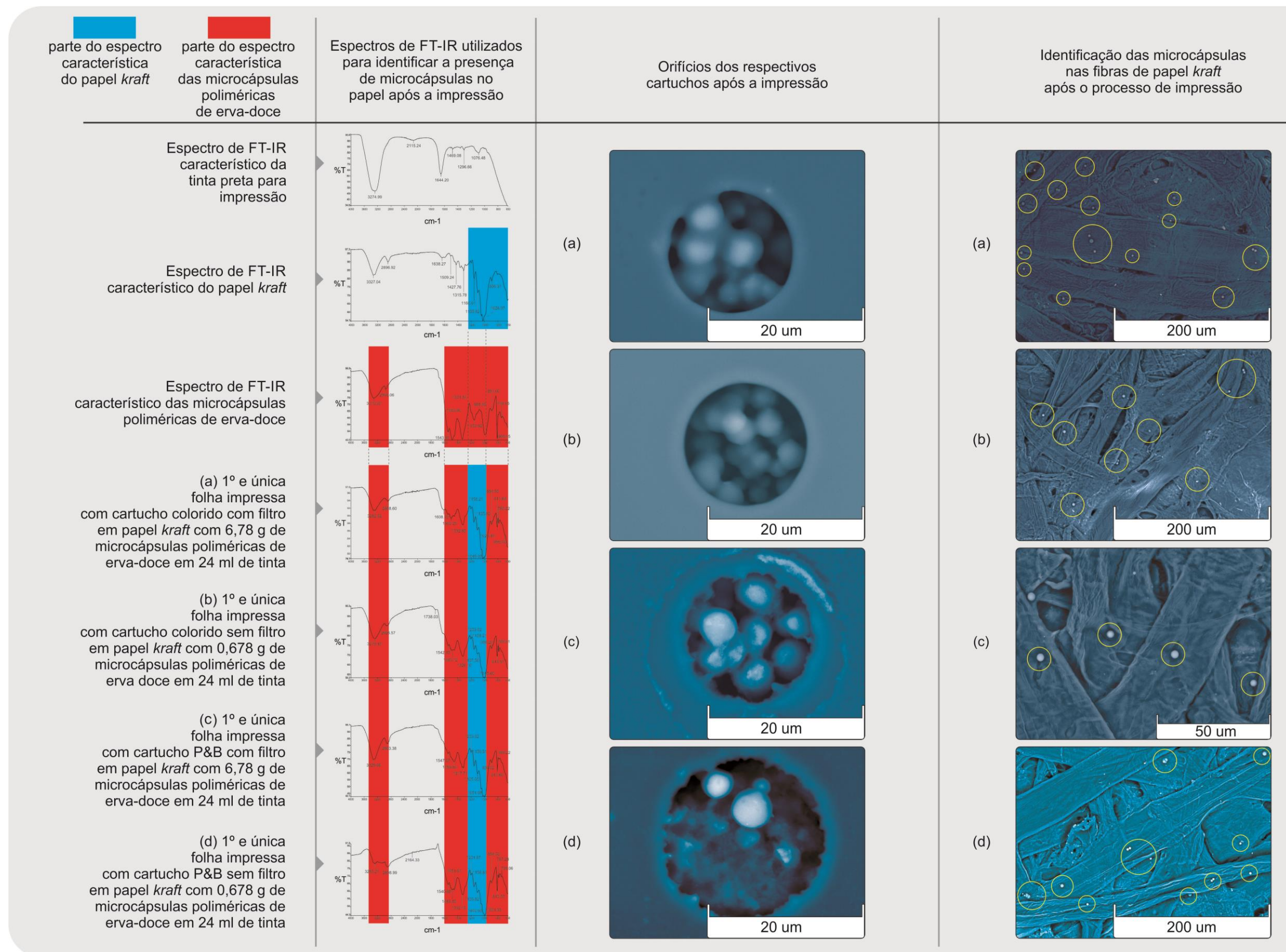
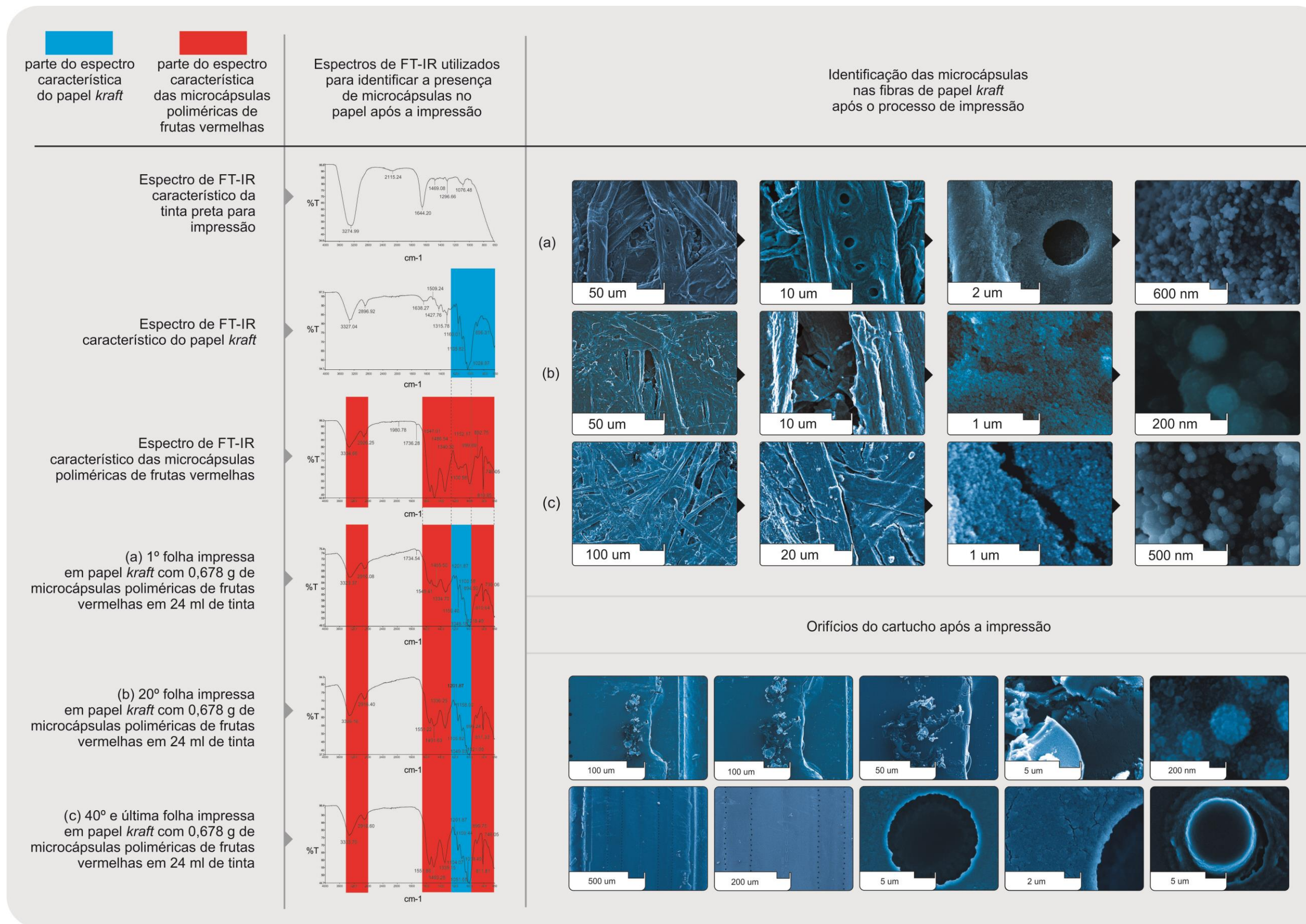




Figura 87 - Esquema com os resultados da impressão para as microcápsulas poliméricas de frutas vermelhas, avaliados através de FT-IR e MEV dos orifícios dos cartuchos e folhas de papel *kraft*.



#### 4.7 Compilação das discussões

O potencial de uso de microcápsulas, com dimensões reduzidas, por sistema termoelétrico a jato de tinta é considerável, estendendo-se a outros substratos além do papel, tais como: tecidos sintéticos, naturais e mistos como proposto por Rossi (2012) ao realizar estudos sobre a aplicação e durabilidade de microcápsulas nas fibras desses substratos; outro tipo de suporte seriam peças cerâmicas decoradas, como demonstrado na pesquisa de Reig *et al.* (2012), onde o jato de tinta é aplicado a essa categoria de materiais. Como apontado por Heinzl (2008), pode-se escolher uma grande variedade de suportes para o sistema a jato de tinta. Por meio de estudos com a tinta e a adequação do método de impressão, vidros, cerâmicos, polímeros e metais podem ser pensados como materiais para gerar impressos.

O escopo desse trabalho amplia-se, também, a impressoras industriais. Muitos desses equipamentos funcionam pelo jato de tinta termoelétrico. O sistema piezelétrico, descrito nessa pesquisa, também é muito difundido para máquinas industriais. As impressoras HP® da linha Scitex, como a XP5500, são um exemplo dos mais avançados sistemas industriais a jato de tinta para impressão de banners, outdoors, coberturas de edifícios, pôsteres, adesivos para automóveis, painéis e embalagens. A linha Scitex utiliza principalmente tintas à base de látex com solventes curáveis por luz UV.

Tanto impressoras domésticas quanto industriais poderiam ser utilizadas como meio de aplicação de uma variedade de modelos de micropartículas, tais como: cápsulas contendo agentes repelentes como óleo de citronela e andiroba, sendo ejetadas com o jato de tinta em tecidos para fabricação de sofás e cadeiras; substâncias que mudam de cor com o gradiente de temperatura ou com a mudança na intensidade da luz poderiam ser encapsuladas e inseridas via impressão em papéis de parede, proporcionando metamorfose ambiental; invólucros hidratantes e aromatizantes poderiam ser injetados em lençóis e roupas.

Há quase 30.000 anos, o homem pré-histórico deixou as primeiras marcas impressas nas paredes das cavernas de Gargas. Os estudos das técnicas de impressão evoluíram com o tempo, passando pela invenção do papiro, em 4.000 a.C.,

pelos egípcios e do papel, em 105 a.C., pelos chineses, chegando até os primórdios da impressão seriada proposta, no século XV, por John Gutenberg. A abertura do pensamento crítico para a soberania da razão, proporcionado pelo movimento iluminista no século XVIII, permitiu que Lord Kelvin realizasse os primeiros estudos do que viria a ser o sistema de impressão a jato de tinta atual. A pesquisa disparou na década de 50 em laboratórios das grandes multinacionais como HP®, Canon® e Epson®, e vem sendo aprimorada até hoje. A evolução do processo de impressão reflete a essência do que é a tecnologia, a busca pela melhoria do fazer. O processo de impressão a jato de tinta continua sendo estudado por diferentes óticas para melhorar os aspectos da vida humana. Com base nessa perspectiva acredita-se que esse trabalho venha a contribuir para isto.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com essa pesquisa foi possível explorar e avaliar particularidades do processo de microencapsulamento vinculado à impressão termoelétrica. O estudo seguiu para uma análise do sistema de impressão por jato de tinta com cabeçote e cartucho descartável integrados.

A desmontagem do cartucho de impressoras domésticas possibilitou entender o sistema termoelétrico, de modo a permitir a inserção de microenvoltórios em tinta e posterior impressão através do dimensionamento das partículas, avaliando, assim, as barreiras para a impressão.

Obter microcápsulas poliméricas e cerâmicas, pelos métodos de polimerização por miniemulsão e sol-gel representou um diferencial ao estudo, pois o controle de parâmetros, principalmente na etapa de dispersão e redução dos invólucros, não poderia ser comedido se as cápsulas fossem adquiridas no mercado.

A caracterização dos envoltórios em tamanho micrométrico, com faixa entre 800 nm a 7  $\mu$ m para as partículas cerâmicas e entre 2 e 5  $\mu$ m para as poliméricas, sugeriu que as mesmas adequar-se-iam com as dimensões dos componentes pelas quais teriam de passar até serem ejetadas pelo sistema. Todavia, o desempenho dos cartuchos para a inserção de cápsulas no tamanho micrométrico foi insatisfatório.

Como alternativa para otimizar a interação do sistema com os invólucros, microcápsulas poliméricas de frutas vermelhas, com tamanho médio de 250 nm, obtidas pela variação de massa molar de 1:6 M-F e uso do surfactante Tween 80, foram aplicadas à impressão e mostraram eficiência superior às microcápsulas.

Um aspecto que merece atenção é a aglomeração das microcápsulas após a secagem. Os grumos foram observados a olho nu e pela diferença dimensional resultante da análise de granulometria com relação às dimensões no microscópio eletrônico de varredura.

Como os blocos formados pelas partículas poderiam obstruir a saída da tinta, observou-se que pelo uso de sonda ultrassônica os aglomerados foram desagregados com 100% de eficiência. O parâmetro de 40% de amplitude, durante 1 minuto e 30 segundos, é considerado de boa dispersão para as cápsulas na tinta de impressão.

A avaliação da densidade relativa e viscosidade demonstraram as diferenças e semelhanças existentes entre a tinta pura e das misturas com os diferentes tipos de cápsulas. O valor de 6,78 g de microcápsulas poliméricas de erva-doce inseridas na

tinta preta aumentou mais de 20x a viscosidade. Já a quantidade de 0,678 g aumentou, aproximadamente, 5x o valor.

As microcápsulas cerâmicas de erva-doce, apesar de aumentarem o valor da viscosidade com relação à tinta preta pura, não chegaram a alcançar a metade do aumento ocorrido nas poliméricas. Para o valor de 6,78 g, o aumento aproximado foi de 10x; para os 0,678 g, o aumento não chegou a ser 2x maior. Uma variação crítica da viscosidade representa baixo desempenho pelo cartucho. As tintas para impressoras a jato adequam-se a intervalos ideais de viscosidade para que escorram corretamente das espumas para os bicos de impressão, sendo expelidas pelas bolhas de vapor formadas no cabeçote.

O melhor parâmetro na comparação das viscosidades, pelo intervalo ideal entre 2 e 3 mPa.s, foi verificado para a mistura com microcápsulas poliméricas de frutas vermelhas, que não chegou a aumentar 1,2x o valor da viscosidade com relação à tinta preta.

As características ponderadas pela etapa da impressão foram observadas via MEV e FT-IR. Primeiramente o MEV mostrou os orifícios do cartucho completamente entupidos com cápsulas de erva-doce, com dimensões maiores, e livres de obstrução para a aplicação dos microinvolúculos menores de frutas vermelhas.

Em seguida, relacionando imagens de MEV e espectros de FT-IR, foi constatada a presença de microcápsulas poliméricas e cerâmicas de erva-doce esparsas no papel *kraft* na impressão da primeira e única folha para a qual cada cartucho funcionou. Já nas 40 folhas impressas com microcápsulas de frutas vermelhas notou-se a presença contínua das partículas nas fibras. Os espectros de FT-IR das folhas impressas mostraram a presença de picos característicos do papel *kraft* e das microcápsulas em todas as folhas avaliadas.

A utilização do sistema termoelétrico dos cartuchos de impressora jato de tinta foi considerada ineficiente no caso de cápsulas micrométricas com dimensões entre 800 nm a 7  $\mu$ m.

O tamanho ideal das partículas constituintes dos pigmentos nas tintas para impressão é de 100 a 200 nm, e, admite-se impurezas de até 400 nm. Portanto, a redução das cápsulas mostra-se viável para o uso no cartucho por sistema termoelétrico.

As condições físicas e químicas das tintas, incluindo o tamanho das partículas, viscosidade, tensão superficial, utilização de surfactantes e umectantes,

configuram o parâmetro mais importante para o funcionamento pleno do sistema, devendo estar adequados às características técnico-estruturais do cartucho. Por conseguinte, a impressão de microcápsulas por processo de impressão termoeletrônico a jato de tinta torna-se possível.

### **Sugestões para trabalhos futuros:**

- Avaliar por microtomografia a placa de bicos dos cartuchos para verificar o comportamento das cápsulas na parte interna desse componente;
- Efetuar ensaios de caracterização nas tintas, focando em questões físicas e químicas e reológicas, tais como: picnometria, viscosidade em linha cronológica, tensão superficial, sedimentação das cápsulas inseridas e microscopia de força atômica para verificação da morfologia dos possíveis pigmentos e das microcápsulas;
- Avaliar a dispersão das cápsulas em granulômetro para as diferentes amplitudes da sonda ultrassônica, realizando comparação com as dimensões observadas via MEV;
- Baseado na compreensão reológica das tintas verificar o potencial uso de água como veículo e cápsulas como “pigmento”;
- Avaliar variações nas dimensões das microcápsulas aplicadas bem como investigar o comportamento com diferentes substâncias de núcleo através de caracterizações;
- Testar a permanência das cápsulas nos substratos aplicados, e analisar a necessidade de aplicar algum tipo de fixador;
- Avaliar o comportamento das cápsulas em outros sistemas de impressão digital, como o piezelétrico, estudando, também, a aplicação pelo sistema de impressoras industriais, fazendo uso de outros substratos além do papel;
- Ponderar a degradação das cápsulas e da tinta por análise termogravimétrica (TGA) e por calorimetria exploratória diferencial (DSC);



- Propor o projeto de um cartucho com sistema de impressão predisposto à inserção de microcápsulas;
- Propor avaliação com público e analisar aspectos semióticos envolvidos.

## REFERÊNCIAS

- ALAVA, M.; NISKANEM, K. The Physics of paper. In: **Reports on Progress in Physics**, Reino Unido, v. 69, n. 3, p. 669-723, fev. 2006.
- ALFAYA, A.A.S.; KUBOTA, L. A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores. In: **Quim. Nova**, São Paulo, v. 25, n. 5, p. 835-841, set./out. 2002.
- AMBER, R. **Cromoterapia: a cura através das cores**. São Paulo: Cultrix, 1983.
- APPLETON, D. & co., **Appleton's cyclopaedia of applied mechanics**. Revised and improved edition, v.1,2. New York: D. Appleton & co., 1892.
- BACELAR, J. **Apontamentos sobre a história e desenvolvimento da impressão**. Universidade da Beira Interior - Biblioteca on-line de Ciências da Comunicação, 1999.
- BAER, L. **Produção Gráfica**. São Paulo: Editora Senac, 6 ed., 2005.
- BAHN, P.G. **Cave Art: A Guide to the Decorated Ice Age Caves of Europe**. Frances Lincoln Ltd., 2007.
- BARBOZA, J.C.S.; SERRA, A.A. Ultra-som(I): influência do ultra-som na química. In: **Química Nova**, São Paulo, v.15, n.4, jul. 1992.
- BARNES, H. A.; HUTTON, J. F.; WALTERS K. **An Introduction to Rheology**. Inglaterra: Elsevier, 1989.
- BARROW, G.M. **Físico-química**. Rio de Janeiro: Reverté, 1982.
- BATISTA, R.M.F. **Corantes azo para impressão a jacto de tinta com boa solidez à água**. Dissertação de mestrado. Universidade do Minho - UMINHO. Guimarães. 2007.
- BEHRISCH, R.; ECKSTEIN, W. **Sputtering by Particle Bombardment: Experiments and Computer Calculations from Threshold to MeV Energies**. Berlim: Springer, 2007.
- BENVENUTTI, E. V.; MORO, C. C.; COSTA, T. M. H. Materiais híbridos à base de sílica obtidos pelo método sol-gel. In: **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 7, p. 1926-1933, set. 2009.
- BERMEL, A.D.; BUGNER, D.E. Particle Size in Pigmented Ink Jet Inks. In: **Journal of Imaging Science and Technology**, Nova York, v.5, n. 4, p. 320-324, jul./ago. 1999.
- BOGUSH, G. H.; ZUKOSKI, C.F. Studies of the kinetics of the precipitation of uniform silica particles through the hydrolysis and condensation of silicone alkoxides. In: **Journal of Colloid and Interface Science**, Illinois, v. 142, n. 1, p. 19-34, mar. 1991.
- BOURGEAT-LAMI, E. Organic-inorganic nanostructured colloids. In: **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, Estados Unidos, v. 2, n. 1, p. 1-24, fev. 2002.

BOURGEAT-LAMI, E.; DUGUET, E. Polymer Encapsulation of Inorganic Particles. In: **GHOSH, S.K. Functional coatings: by polymer microencapsulation**. Weinheim: Wiley-VCH, 2006.

BREVERTON, T. **Breverton's Encyclopedia of Inventions: A Compendium of Technological Leaps, Groundbreaking Discoveries and Scientific Breakthroughs that Changed the World**. Inglaterra: Quercus, 2012.

CALVERT, P. Inkjet Printing for Materials and Devices. In: **Chem. Mater**, Arizona, v. 13, n. 10, p. 3299-3305, jun. 2001.

CAREY, F.A. **Organic Chemistry**. Nova York: The Mac-Graw Hill Companies, 7 ed., 2008.

CARVALHO, E.A.; ALMEIDA, S.L.M. **Caulim e Carbonato de Cálcio: competição na indústria do papel**. Rio de Janeiro: CETEM - CNPq, 1997.

CHAVES, M.S. **Dinâmica costeira dos campos petrolíferos Macau, litoral setentrional do Estado do Rio Grande do Norte**. Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN. Natal, 2005.

CME. **Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul**. Disponível em: <<http://www.ufrgs.br/cme/infraestrutura.html>> Acesso em: 26 setembro 2013.

COLLARO, A.C. **Projeto Gráfico teoria e prática da diagramação**. São Paulo: Summus Editorial, 2006 (7ª edição).

COX, M.M.; DOUDNA, J.A.; O'DONNELL, M. **Biologia Molecular [recurso eletrônico]: princípios e práticas**. Porto Alegre: Artmed, 2012.

DEASY, Patrick B. **Microencapsulation and related drug processes**. Marcel Dekker. New York, 1984.

DUARTE, L.C.; ROCHA, T.L.A.C.; ROLDO, L.; KINDLEIN JR., W.; CIDADE M.K.; PEDROTTI JR.; S.L. Design de Produto para a Ágata: Aplicação de microcápsulas Fluorescentes em Superfícies Gravadas a Laser. In: **Revista Design e Tecnologia**. PGDesign/UFRGS, 2010.

ENDO I., S.Y.; SAITO, S.; NAGAGIRI, T.; OHNO, S. **Liquid jet recording process and apparatus there for**. GB Pat. 2007 162 (Canon), 1977.

ESCOBAR, C. F.; ROCHA T. L. A. C.; ROLDO, L.; KINDLEIN Jr. W. Influence of molar ratio melamine-formaldehyde and types of surfactants used in interfacial polymerization microencapsulation of fragrant oil. In: **VI Congresso Internacional de Materiales - CIM 2011**, Bogotá D.C., 2011.

FARMACOPEIA BRASILEIRA. **Agência Nacional de Vigilância Sanitária - Anvisa**. Brasília: 5. ed., v. 1, 2010.

FAZENDA, J.M.R. **Tintas e Vernizes: ciência e tecnologia**. Edgard Blucher, 2000.

FERNANDES, A. **Fundamentos de produção gráfica para quem não é produtor gráfico**. Rio de Janeiro: Rubio, 2003.

FILIPOVIC, R.; STIJEPOVIC, I.; NIKOLIC, L. M.; SRDIC, V. V. Synthesis of mesoporous silica particles with controlled pore structure. **Ceramics International**, v. 35, p. 3347–3353, jul. 2009.

FISCHER, S.R. **História da leitura**. São Paulo: UNESP, 2006.

FONSECA, J. **Tipografia & design gráfico: design e produção gráfica de impressos e livros**. Porto Alegre: Bookman, 2008.

FOWLER, R. **Fundamentos de Eletricidade: corrente contínua e magnetismo - volume 1**. Porto Alegre - RS: AMGH Editora, 2013.

GHARSALLAOUI A., ROUDAUT G., CHAMBIN O., VOILLEY A. SAUREL R. Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: An overview. **In: Food Research International**, v. 40, p. 1107-1121, jul. 2007.

GHOSE, A.; CHINGA-CARRASCO, G. Environmental aspects of Norwegian production of pulp fibers and printing paper. **In: Journal of Cleaner Production**, v. 57, p. 293-301, out. 2013.

GHOSH, S.K. **Functional coatings: by polymer microencapsulation**. Weinheim: Wiley-VCH, 2006.

GIBBS B.F., KERMASHA S., ALLI I., MULLIGAN C.N. Encapsulation in the food industry: A review. **In: International Journal of Food Sciences and Nutrition**, v. 50, n. 3, p. 213-224, mai. 1999.

GOTO, P. L. **Desenvolvimento de nanopartículas poliméricas por polimerização in situ a partir de nanoemulsões produzidas por inversão de fases**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Ouro Preto - MG, 2011.

GOUIN, S. Microencapsulation: industrial appraisal of existing technologies and trends. **In: Trends in Food Science & Technology**, v. 15, p. 330-347, 2004.

GRIMSTONE, A.V. **O Microscópio Eletrônico em Biologia**. São Paulo: EPU - Da Universidade de São Paulo, 1980. 70p.

HAGSTRAND, P. O.; KLASON, C.; SVENSSON, L.; LUNDMARK, S. Rheokinetic Behavior of Melamine-Formaldehyde Resins. **Polymer Engineering and Science**, v. 39, n. 10, out. 1999.

HAMESTER, L.S.; JOHANN, D.; FLORES, M.D.F.; ROLDO, L.; KINDLEIN JÚNIOR, W. Microcápsulas: Uso da Microtecnologia no Design de Produtos Inovadores. **In: Anais do 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Design**. São Paulo: 2008.

HEINZL, J. **Ink Jets**. Alemanha: Elsevier, 2008.

HERK, A.V. **Chemistry and technology of emulsion polymerisation**. 1st. Ed. Blackwell Publishing, Reino Unido, 2005.

HEWITT, P. G. **Física conceitual**. São Paulo: Bookman, 2002.

HEWLETT-PACKARD. **Suporte Técnico HP**. Disponível em: < [http://h10025.www1.hp.com/ewrf/wc/document?docname=c02814791&cc=ad&dlc=pt&lc=pt&jumpid=reg\\_r1002\\_brpt\\_c-001\\_title\\_r0001](http://h10025.www1.hp.com/ewrf/wc/document?docname=c02814791&cc=ad&dlc=pt&lc=pt&jumpid=reg_r1002_brpt_c-001_title_r0001)> Acesso em: 21 de setembro 2012.

\_\_\_\_\_. **Suporte Técnico HP**. Disponível em: < <http://h10032.www1.hp.com/ctg/Manual/c01416725.pdf>> Acesso em: 12 junho 2013.

\_\_\_\_\_. **Suporte Técnico HP**. Disponível em: <[http://h10025.www1.hp.com/ewrf/wc/document?docname=c02033066&cc=ad&dlc=pt&lc=pt&jumpid=reg\\_r1002\\_brpt\\_c-001\\_title\\_r0002](http://h10025.www1.hp.com/ewrf/wc/document?docname=c02033066&cc=ad&dlc=pt&lc=pt&jumpid=reg_r1002_brpt_c-001_title_r0002)> Acesso em: 21 setembro 2012.

HINCAL, A. A.; KAS, H. S. Microencapsulation technology: interfacial polymerization method. In: **WISE, D. L., ed. Handbook of Pharmaceutical controlled release technology**, New York, Marcel Dekker, p. 271-285, 2000.

HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C.V.; PULCINELLI, S. H. O processo sol-gel: uma visão físico-química. In: **Química Nova**, São Paulo, v. 18, n. 2, p. 171-180, 1995.

HONG, K.; PARK, S. Melamine resin microcapsules containing fragrant oil: synthesis and characterization. **Materials Chemistry and Physics**, v. 58, n. 2, p. 128-131, mar. 1999.

HRISTOZOV, D.; DOMINI, C. E.; KMETOV, V.; STEFANOVA, V.; GEORGIEVA, D.; CANALS, A. Direct ultrasound-assisted extraction of heavy metals from sewage sludge samples for ICP-OES analysis. **Analytica Chimica Acta**, v. 516, n. 1-2, p. 187-196, 2004.

HU, Y.; GE, J.; SUN, Y.; ZHANG, T.; YIN, Y. A Self-Templated Approach to TiO<sub>2</sub> Microcapsules. **Nano Letters**, v. 7, n. 6, abr. 2007.

JAFFE, A.B.; MILLS R.N. Color hardcopy for computer systems. In: **SID Proceedings**, v. 24, n. 3, p. 219 - 234, 1983.

JANG, D.; KIM, D.; MOON, J. **Influence of Fluid Physical Properties on Ink-Jet Printability**. Department of Materials Science and Engineering, Yonsei University 134 Shinchon-dong Seodaemun-gu, Seoul 120-749, Korea, 2008.

JANSON, A.F.; JANSON, H.W. **History of Art: The Western Tradition**. Itália: Prentice Hall Professional, 2004.

JORGENSEN M.; NORRMAN K.; KREBS F.C. Stability - degradation of polymer solar cells. In: **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 92, n. 7, p. 686-714, jan. 2008.

KAGE H.; KAWAHARA H.; HAMADA N.; KOTAKE T.; OGURA H. Operating conditions and microcapsules generated by in situ polymerization. **Advanced Powder Technology**, v. 13, n. 3, p. 265-285, ago. 2002.

KAZUYUKI, N.S.; SHUNSUKE, I.S.; MIYAKE, A. **Ink Composition Containing Microcapsules**. United States Patent US 4,936,916. 1990.

KENNEDY, R. **Electrical installations: of electric light, power, traction and industrial electrical machinery**. Caxton Publishing Company, 1902.

KOTZ, J.; TREICHEL, P.; TOWNSEND, J. **Chemistry and chemical reactivity**. 1st. Ed. Cengage Learning, Canadá, 2008.

KREUTER, J. Nanoparticles. In: **SWARBRICK, J.; BOYLAN, J. C., eds. Encyclopedia of Pharmaceutical technology**, Nova York, v. 10, Marcel Dekker, p.165-190, 1994.

LACASSE, K.; BAUMANN, W. **Textile Chemicals: Environmental Data and Facts**. Berlin: Springer, 2004.

LANDFESTER, K. Encapsulation Through (Mini)Emulsion Polymerization. In: **GHOSH, S.K. Functional coatings: by polymer microencapsulation**. Weinheim: Wiley-VCH, 2006.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. **Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica**. Rio de Janeiro: E-papers, 2001.

LUIZ, A. M. **Física 2: gravitação, ondas e termodinâmica: teoria e problemas resolvidos**. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2007.

MACHADO, F.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C. Uma revisão sobre os processos de polimerização em suspensão. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, n. 92, p. 166-179, 2007.

MADENE, A.; JACQUOT, M.; SCHER, J.; DESOBRY, S. Flavour encapsulation and controlled release: a review. In: **International Journal Of Food Science And Technology**, v. 41, n. 1, p. 1-21, Jan. 2006.

MAGDASSI, S. **The Chemistry of Inkjet Inks**. Singapura: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2003.

MAHLTIG, B.; HAUFE, H.; BÖTTCHER, H. Functionalisation of textiles by inorganic sol-gel coatings. In: **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, n. 41, p. 4385-4398, 2005.

MARCUZZO, L.C. **Obtenção, caracterização e aplicação de microcápsulas em espumas de poliuretano visando conforto térmico para potencial uso na tecnologia assistiva**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS. Porto Alegre, 2012.

MARINKOVIC, S.S.; BEZBRADICA, D.; SKUNDRIC, P. Microencapsulation in the textile industry. In: **CI&CEQ**, v. 12, n. 1, 2005.

MARTIN, G. D.; HOATH, S. D.; HUTCHINGS, I. M. Inkjet printing: the physics of manipulating liquid jets and drops. In: **Journal of Physics: Conference Series**, v. 105, n. 1, p. 1-14, 2008.

MARTINS, N. **Fotografia: da analógica à digital**. Rio de Janeiro: Senac Nacional, 2010.



MENDEL, J.; BUGNER, D.; BERMEL, A.D. Particle generation and ink particle size effects in pigmented inkjet inks - Part II. **In: Journal of Nanoparticle Research**, v. 1, n. 3, p. 421-424, 1999.

MOFFATT, J.; BEDFORD, E. T.; LAUW, H. P. **Ink-jet inks for improved print quality**. United States Patente US 5,935,309. 1999.

MOLLET H., GRUBENRNANN A. **Formulation Technology - Emulsions, Suspensions, Solid Forms**. WILEY-VCH Verlag GmbH. D-69469 Weinheim, Alemanha, p. 234-246, 2001.

MONLLOR, P; BONET, M.A; CASES, F. Characterization of the behaviour of flavor microcapsules in cotton fabrics. **In: European Polymer Journal**, v. 43, n. 6, p. 2481-2490, 2007.

MONTEIRO, D.A.; IAROSZ, K.C.; MARQUES R.G.; BRINATTI A.M. Substituição do Caulim por Carbonato de Cálcio no Processo Industrial do Papel. **In: 4º Encontro de Engenharia e Tecnologia dos Campos Gerais**, 2008.

MONTEIRO, L.H. A. **Sistemas dinâmicos**. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2006.

NANUM. **Nanum Nanotecnologia S/A**. Disponível em: <<http://www.nanum.com.br/interna.php?area=produto&idIdioma=1&escolha=12>> Acesso em: 20 outubro 2013.

NAVIER, C.L.M.H. Memoires sur les lois du mouvement des fluides. **In: Mem.Acad.Sci.Inst.** France 6, 389, 1822.

NELSON, G. Innovative technologies for high performance textiles. **In: International Journal of Pharmaceutics**, v. 242, p. 55-62, 2002.

NOLLET, J.A. **Reserches sur les causes particulieres des phenomenes electriques**, Les Freres Guerin, Paris, 1749.

ODIAN, G. Step Polymerization. **In: ODIAN, G. Principles of Polymerization**. 4 ed. New York: John Wiley & Sons, p. 90 - 94, 2004.

OLIVEIRA, M. **Produção gráfica para designers**. Rio de Janeiro: 2AB, 2002 (2ª edição).

OLIVEIRA, P.M.C., DECHOUM, K. Facilitando a Compreensão da Segunda Lei da Termodinâmica. **In: Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 25, n.4, p. 359-363, dez. 2003.

PARKINSON, R.; QUIRKE, S. **Papyrus**. Texas: Texas press, 1995.

PEDROTTI JÚNIOR, S.L. Obtenção e caracterização de microcápsulas de base cerâmica (pôster). **Salão de Iniciação Científica** (22: 2010 out. 18-22 : UFGRS, Porto Alegre, RS), 2010.

PEZZOLO, D.B. **Tecidos: história, tramas, tipos e usos**. São Paulo: Editora Senac, 2007 (2ª edição).

PIZZOTI, R. **Enciclopédia básica da mídia eletrônica**. São Paulo: editora Senac, 2003.

PLATEAU, J.A.F., On the recent theories of the constitution of jets of liquid issuing from circular orifices. In: **Philosophical Magazine** **12**, 286, 1856.

PORTE, L.H.M.; LEÃO, M.H.M. R.; PORTE, A. Avaliação da porosidade de microcápsulas contendo proteína bioativa por porosimetria de mercúrio e adsorção de nitrogênio. In: **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 9, 2011.

RAYLEIGH, L. On the instability of jets. In: **Proc. of the London math. soc.** 10, 4, 1878.

REED, S. J. B. **Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology**. New York, Cambridge University Press, 1996.

REIG, Y.; LÁZARO, V.; MATEU, A.; FELIU, C. Decoração Cerâmica com Tecnologias de Jato de Tinta (Inkjet). In: **Cerâmica Industrial**, v. 17, n. 1, 2012.

RHIND, J. P. **Essential Oils: A Handbook for Aromatherapy Practice**. Londres: Singing Dragon, 2012.

ROCHA, T.L.A.C.; ROLDO, L.; STÜRMER, P.B.; ROSSI, W.S.. Aplicações de microcápsulas: design de produto e gráfico. In: **5º Workshop de Design e Materiais**. CD-ROM. p.p. 88-96, 2010.

ROHR, T.; KNAUS, S.; SHERRINGTON, D. C.; GRUBER, H. Synthesis of sugar-containing hydrophilic porous polymer supports via suspension polymerization. **Acta Polymerica**, v. 50, n. 8, p. 286-292, 1999.

ROSSI, W. S. **Estudo de aplicações e testes de durabilidade de microcápsulas em tecidos**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS. Porto Alegre, 2012.

RUNGE W. **Berechnungsmodell thermischer Tintenshreibwerke**. Dissertation, TU München, VDI 1/219, 1993.

SAMYN, P.; VAN ERPS, J.; THIENPONT, H.; SCHOUKENS, G. Paper coatings with multi-scale roughness evaluated at different sampling sizes. In: **Applied Surface Science**, v. 257, p. 5613-5625, jan. 2011.

SAVART, F. Memoire sur la constitution des veines liquides lancees par des orifices circulaires en mince parol. In: **Ann.Chim.** 53, 337, 1833.

SCHETZ, J. A.; ALLEN, E. F. **Fundamentals of fluid mechanics**. EUA: Wiley, John & Sons, 1999.

SCHORK, F. J.; GUO, J. Continuous Miniemulsion Polymerization. In: **Macromolecular Reaction Engineering**, v. 2, n. 4, p. 287-303, jun. 2008.

SCHULZ, P.A.B. **A encruzilhada da nanotecnologia: inovação, tecnologia e riscos**. Rio de Janeiro: Vieira & Lent, 2009.

SCHULZE, F. **Suporte técnico em impressoras e computadores**. Estágio Curricular I e II (Centro de Ciências Tecnológicas) - Universidade do Estado de Santa Catarina - UDESC, 2010.

SHEKHAR, K.; MADHU, M; PRADEEP, B; BANJI, D. A review on microencapsulation. In: **International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research**, v. 5, n. 2, p. 58-62, 2010.

SHELLY G.B.; VERMAAT M.E. **Discovering Computers: your interactive guide to the digital world**. Boston: Course Technology, 2012.

SHUKLA, P. G. Microencapsulation of Liquid Active Agents. In: **GHOSH, S.K. Functional coatings: by polymer microencapsulation**. Weinheim: Wiley-VCH, 2006.

SMITHERS PIRA. **Smithers Pira**. Disponível em: <<https://www.smitherspira.com/market-reports/news/printing/digital-offset-2018.aspx>> Acesso em: 31 outubro 2013.

STEIGLEDER, A.P. **Estudo morfológico da planta *salvinia molesta*: uma contribuição para a biônica e o design de produto**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, 2010.

STOKES, G.G., On the theories of the internal friction of fluids in motion, and of the equilibrium and motion of elastic solids. In: **Trans. Cambr. Phil. Soc. IIX**, 287, 1849.

SU, J.; SCHLANGEN, E. Synthesis and physicochemical properties of high compact microcapsules containing rejuvenator applied in asphalt. **Chemical Engineering Journal**, v. 198, n. 19, p. 289-300, 2012.

TEIXEIRA, M. A.; RODRIGUEZ, O.; RODRIGUEZ, S.; MARTINS, I.; RODRIGUES, A. E.; A Case Study of Product Engineering: Performance of Microencapsulated Perfumes on Textile Applications. In: **American Institute of Chemical Engineers**, v. 58, n. 6, p. 1939-1950, 2012.

THIES, C. **Microcapsules**. St. Louis, MO, USA: Elsevier Science Ltd., 2003.

\_\_\_\_\_. Microencapsulation. In: **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**, pp. 724-745. New York: John Wiley & Sons, 1987.

VANDEGAER, J. E. **Microencapsulation: Processes and Applications**. New York: Plenum, 1974.

VAUGHT J.L.; CLOUTIER F.L.; DONALD D.K.; MEYER J.D.; TACKLIND C.A.; TAUB H.H. **Thermal ink-jet printer**. US Pat. 4 490 728 (Hewlett-Packard). 1984.

VOORT, G.V. Asm Handbook: Metallography and Microstructure. In: **Asm International. Materials Park**, Ohio, v. 9, p. 86-7, 1995.

WAKEHEALTH, W. **School of Medicine**. Disponível em: <<http://www.wakehealth.edu/WFIRM/>> Acesso em: 5 setembro 2012.

WHATELEY, T. L. Microcapsules: preparation by interfacial polymerization and interfacial complexation and their applications. In: **BENITA, S. Microencapsulation Methods and Industrial Applications**. Nova York: Marcel Dekker, p. 349 - 375, 1996.

WIJSHOFF, V. **Structure- and fluid-dynamics in piezo inkjet Printheads**. The Netherlands 2008.

WILLEY & SONS, J. Microencapsulation. **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**, 2005.

WOLFFENBUTTEL, A., **Base Química dos Óleos Essenciais e Aromaterapia: Abordagem técnica e Científica**. São Paulo: Editora ROCA Ltda., 2011.

YOU M.; ZHANG XX.; WANG XC.; ZHANG L.; WEN W. Effects of type and contents of microencapsuled n-alkanes on properties of soft polyurethane foams. In: **Thermochimica Acta**, v. 500, n. 1, p. 69-75, 2010.

ZOLLINGER, H. **Color Chemistry: Syntheses, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments**. Suíça: VHCA e WILEY-VCH, 2003.