

A influência das propriedades das cargas minerais na porosidade interna de papéis de impressão e escrita

The influence of mineral fillers properties on the internal porosity of writing and printing papers

Autor/Author*: José Velho

ESTE ARTIGO FOI PUBLICADO ORIGINALMENTE NO SUPLEMENTO TÉCNICO O PAPEL/CIADICYP, ANEXO À EDIÇÃO DE FEVEREIRO/2007 DA REVISTA O PAPEL.

THIS ARTICLE WAS ORIGINALLY PUBLISHED IN THE TECHNICAL SUPPLEMENT "O PAPEL / CIADICYP", ATTACHED TO THE FEBRUARY/2007 EDITION OF O PAPEL JOURNAL.

Palavras-chave: Carbonatos de cálcio, caulim, minerais, papel, porosimetria, propriedades, talco

Keywords: Calcium carbonates, kaolin, minerals, paper, porosimetry, properties, talc

RESUMO

O trabalho tem como objetivo principal estudar como a conformação das cargas minerais pode influenciar as propriedades dos papéis. Selecionaram-se, neste estudo, minerais com diferentes formas: lamelar (talco e caulim), escalenoédrico (duas amostras de carbonatos de cálcio precipitado) e romboédrico (carbonatos de cálcio precipitado e carbonato de cálcio natural). O estudo incidiu, fundamentalmente, na avaliação das características porosimétricas a partir da técnica de porosimetria de intrusão de mercúrio com incidência para a porosidade. Separou-se a porosidade interna da porosidade superficial e estudou-se o perfil de intrusão. Os resultados mostraram que a conformação das partículas minerais influencia a distribuição da dimensão dos poros, tendo-se estabelecido correlações entre as características porosimétricas e as propriedades ópticas, físicas e mecânicas dos papéis.

ABSTRACT

The main purpose of this work is to study how the conformation of the mineral fillers can influence paper properties. Minerals of different shapes were selected in this study: lamellar (talc and kaolin), scalenohedral (two samples of precipitated calcium carbonates), and rhombohedral (precipitated calcium carbonates and ground calcium carbonate). The study focused fundamentally on the evaluation of porosimetric characteristics, using the technique of mercury intrusion porosimetry with a particular incidence on porosity. Internal porosity was separated from surface porosity and the intrusion profile was analysed. The results showed that the conformation of the mineral particles influences the pore dimension distribution and several correlations between porosimetric characteristics and paper properties (physical, optical, and mechanical) were established.

INTRODUÇÃO

Na atualidade, as cargas minerais são intensamente utilizadas em papéis de impressão e escrita; elas são, a bem dizer, cargas funcionais, isto é, influenciam intencionalmente as propriedades dos papéis. A enorme diversidade de cargas existente no mercado faz com que este setor do papel seja

INTRODUCTION

At present, mineral fillers are intensively used in writing and printing papers; they are, as a matter of fact, functional fillers, that is, they influence intentionally the paper properties. The enormous diversity of fillers existing on the market causes this paper sector to be very complex.

*Referências do Autor / Author's reference:

Universidade de Aveiro, Departamento de Geociências, 3810 Aveiro, Portugal - Email: jvelho@clix.pt
University of Aveiro, Geosciences Department, 3810 Aveiro, Portugal - Email: jvelho@clix.pt

muito complexo. Carbonatos de cálcio precipitado e natural, caulim, talco e gesso competem no mercado, cada um deles com suas vantagens e limitações, sendo o conjunto desses aspectos o fator determinante de seu sucesso. As cargas minerais influenciam diversas propriedades dos papéis, em especial: a densidade, a maciez, as características ópticas e de impressão, bem como propriedades estruturais e mecânicas [1-7].

Analisar os papéis em seu interior, isto é, estudar como as cargas minerais se interrelacionam com as fibras celulósicas é tarefa complexa, que demanda a realização de cortes transversais da folha e posterior análise microscópica. Existem, porém, alternativas que são mais rápidas e que podem dar informações úteis num espaço de tempo mais curto, que exigem menores requisitos tecnológicos, daí resultando vantagens econômicas.

As cargas minerais possuem conformação diferente, bem como relações diferentes entre partículas e fibra celulósica. O modo como esta relação é processada vai influenciar a estrutura do papel e, naturalmente, a porosidade vista no seu todo e traduzida na respectiva distribuição dos poros. O objetivo deste trabalho é de analisar a influência das cargas minerais na porosidade interna dos papéis. Pretende-se, utilizando a técnica da porosimetria de intrusão de mercúrio, analisar a porosidade do papel no seu todo (porosidade interna e porosidade superficial). A porosidade constitui uma das mais importantes propriedades de avaliação de um papel, com elas encontram-se relacionadas a dispersão da luz e as propriedades mecânicas.

MATERIAIS E MÉTODOS

O estudo envolveu seis minerais, todos produtos comerciais não manipulados. Dois possuem forma lamelar (caulim, K e talco, T); dois apresentam forma prismática (carbonato de cálcio precipitado, R e carbonato de cálcio natural, N) e, finalmente, dois com forma escalenoédrica (ambos carbonatos de cálcio precipitado diferindo entre si apenas na distribuição dimensional das partículas, S1 e S2). Na Tabela 1 encontram-se indicadas as propriedades mais importantes desses seis minerais.

Em laboratório, foram confeccionadas folhas com gramatura de 80 g/m² e com taxa de incorporação mineral de 20±0,2%. Utilizou-se fibra de eucalipto branqueada com grau de refinação de 35°SR. O agente de colagem foi o AKD, adicionado à massa a uma taxa de concentração de 0,20%. Como agente de retenção foi selecionado o PAM, poliácridamida aniônica de elevado peso molecular adicionada em quantidade de 0,04%. Depois de produzidas, as folhas foram pressionadas a 4 bar durante 7 minutos. Finalmente, foram condicionadas e posteriormente estudadas.

Para o estudo das características porosimétricas, tanto dos minerais como dos papéis, foi utilizada a técnica da porosimetria de intrusão de mercúrio, tendo sido selecionado

Precipitated and ground calcium carbonates, kaolin, talc, and gypsum compete on the market, each of them with its advantages and limitations, the whole of these aspects being the decisive factor in its success. Mineral fillers influence several paper properties, especially density, softness, optical and printing characteristics, as well as structural and mechanical properties [1-7].

To analyse the papers in their inside, i.e., to study how the mineral fillers interrelate with the cellulosic fibers is a complex task, demanding sheet cross sections to be carried out, followed by a microscopical analysis. However, there are quicker alternatives, which can provide useful information within a shorter period of time, demanding lower technological requirements and consequently resulting in economic advantages.

Mineral fillers present different conformation, as well as different relationships between particles and cellulosic fibers. The way of processing this relationship will influence the paper structure and, of course, porosity, considered in its whole and expressed in the respective pore distribution. The purpose of this work is to analyse the influence of mineral fillers on the internal porosity of the paper grades. By using the mercury intrusion porosimetry technique it is intended to analyse the paper porosity as a whole (internal porosity and surface porosity). Porosity is one of the most important paper evaluating properties, which light dispersion and mechanical properties are connected with.

MATERIALS AND METHODS

The study involved six minerals, all of them nonmanipulated commercial products. Two of them present lamellar shape (kaolin, K, and talc, T); two further minerals prismatic form (precipitated calcium carbonate, R, and ground calcium carbonate, N); and the last two scalenohedral shape (both precipitated calcium carbonates, differing from each other just in the dimensional particle distribution, S1 and S2). Table 1 shows the most important properties of these six minerals.

Sheets having 80 g/m² basis weight and 20±0.2% mineral incorporation rate were laboratory made from bleached eucalyptus fiber with 35°SR freeness. AKD was used as sizing agent, added to the stock at 0.20% concentration rate. PAM high molecular weight anionic polyacrylamide was selected as retention agent and added at a level of 0.04%. After being produced, the sheets were pressed at 4 bar for 7 minutes, thereafter conditioned and then studied.

The mercury intrusion porosimetry technique was used to study the porosimetric characteristics of both minerals and papers, Micromeritics equipment (Poresizer 9320) having been selected for

Tabela 1. Propriedades dos minerais selecionados / *Table 1. Properties of the selected minerals*

Forma da partícula / <i>Particle shape</i>	Escalenoédrica <i>Scalenoedral</i>		Romboédrica <i>Rhombohedral</i>		Lamelar <i>Lamellar</i>	
	S1	S2	R	N	T	K
Propriedades / <i>Properties</i>						
Análise granulométrica / <i>Granulometric analysis</i>						
%<10 μm	100	98,2	96,1	94,9	99,9	99,2
%<2 μm	81,1	54,5	23,0	26,8	47,1	73,8
%<1 μm	41,9	33,9	5,6	6,0	19,4	60,8
Dimensão média (μm) / <i>Average dimension (μm)</i>	1,15	1,78	3,47	3,08	2,12	0,60
Superfície específica BET (m^2/g) / <i>Specific surface BET (m^2/g)</i>	16,96	14,90	5,29	2,29	10,60	18,73
Características porosimétricas / <i>Porosimetric characteristics</i>						
Volume total introduzido (mL/g) / <i>Total volume intruded (mL/g)</i>	1,12	1,12	0,91	0,63	1,30	0,65
Área total dos poros (m^2/g) / <i>Total pore area (m^2/g)</i>	24,80	20,0	7,99	3,51	4,12	19,90
Diâmetro médio dos poros (μm) / <i>Average pore diameter (μm)</i>	0,18	0,22	0,46	0,72	1,27	0,13
Porosidade (%) / <i>Porosity (%)</i>	71	70	67	54	66	58

o equipamento da Micromeritics (Poresizer 9320). As condições de operação foram as seguintes: ângulo de contacto de $137,0^\circ$, peso médio da amostra de 0,321 g e pressão máxima de 4,68 psi. O tempo de equilíbrio foi de 20 segundos e o volume máximo de intrusão foi de 0,0500 mL/g. Os parâmetros porosimétricos avaliados foram: volume total de intrusão (mL/g), área total dos poros (m^2/g), diâmetro médio dos poros (μm) e porosidade (%).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 2 são indicadas algumas das propriedades dos papéis, enquanto a Figura 1 reproduz uma curva típica de intrusão de mercúrio, representada pela respectiva curva em função da dimensão dos poros. O interessante deste gráfico-

analysis. The operating conditions were as follows: angle of contact 137.0° , average sample weight 0.321 g and 4.68 psi as maximum pressure. The equilibrium time was 20 seconds and the maximum intrusion volume 0.0500 mL/g. The porosimetric parameters evaluated were: total intrusion volume (mL/g), total pore area (m^2/g), average pore diameter (μm), and porosity (%).

RESULTS AND DISCUSSION

Some paper properties are shown in Table 2, while Figure 1 reproduces a typical mercury intrusion curve, represented by the respective curve as a function of the pore dimension. The interesting feature of this standard

Tabela 2. Propriedades selecionadas dos papéis (b = papel sem componente mineral) / *Table 2. Selected papers properties (b = paper without mineral component)*

Propriedades dos papéis / <i>Paper properties</i>	b	S1	S2	R	N	T	K
Índice de maciez (cm^3/g) / <i>Softness index (cm^3/g)</i>	1,3	1,4	1,4	1,4	1,4	1,3	1,3
Coefficiente específico de dispersão da luz / <i>Specific coefficient of light dispersion (m^2/kg) / (m^2/kg)</i>	9	8	5	3	2	9	1
Resistência ao arrebentamento (kPa) / <i>Bursting strength (kPa)</i>	27	61	57	52	40	49	41
Permeabilidade ao ar Gurley (s) / <i>Gurley air permeability (s)</i>	344	143	150	187	181	155	213
Características porosimétricas / <i>Porosimetric characteristics</i>							
Volume total de intrusão (mL/g) / <i>Total intrusion volume (mL/g)</i>	8,2	7,1	8,2	6,4	3,5	11,5	24,1
Volume total de intrusão (mL/g) / <i>Total intrusion volume (mL/g)</i>	0,6	0,7	0,7	0,7	0,6	0,7	0,7
Área total dos poros (m^2/g) / <i>Total pore area (m^2/g)</i>	1	7	6	8	8	0	1
Diâmetro médio dos poros (μm) / <i>Average pore diameter (μm)</i>	4,1	7,7	7,2	5,7	5,0	4,5	4,7
	0,5	0,4	0,4	0,5	0,5	0,6	0,6
	8	0	3	5	4	1	1

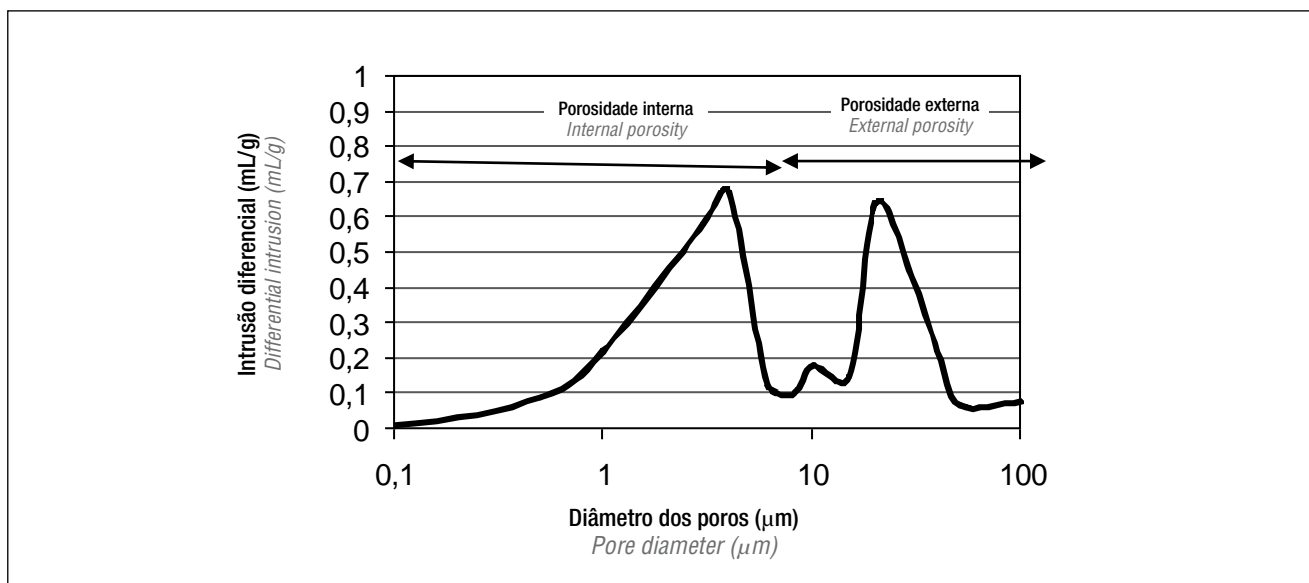


Figura 1. Curva-padrão de intrusão porosimétrica / **Figure 1.** Standard porosimetric intrusion curve

padrão, comum, em termos gerais, aos seis papéis estudados, é que faz possível identificar dois domínios porosimétricos. O primeiro domínio corresponde à porosidade externa, onde inclui os poros com diâmetros que variam 8 μ m a 100 μ m. O segundo domínio, designado por porosidade interna, é caracterizado por poros que possuem diâmetros que variam entre 8 μ m e 0,1 μ m. Na porosidade externa é visível, ainda, uma pequena região intermédia que corresponde a poros com diâmetros que variam entre 8 μ m e 15 μ m e que traduz a rugosidade do papel. Trata-se do domínio da porosidade superficial. O valor da quantidade de mercúrio introduzido é importante, constituindo-se em mais um elemento na avaliação das características de um papel.

O gráfico da Figura 2 mostra a correlação entre a

graph, which, in general terms, is common to all six papers studied, is that it makes it possible to identify two porosimetric domains. The first domain corresponds to the external porosity, comprising pores ranging from 8 μ m to 100 μ m in diameter. The second domain, designated by internal porosity, is characterized by pores ranging from 8 μ m to 0.1 μ m in diameter. A small intermediate region is also visible at the external porosity, corresponding to pores ranging from 8 μ m to 15 μ m in diameter and expressing the paper roughness. This is the surface porosity domain. The value of the amount of intruded mercury is important and constitutes one more element in paper characteristic evaluation.

The graph in Figure 2 shows the correlation be-

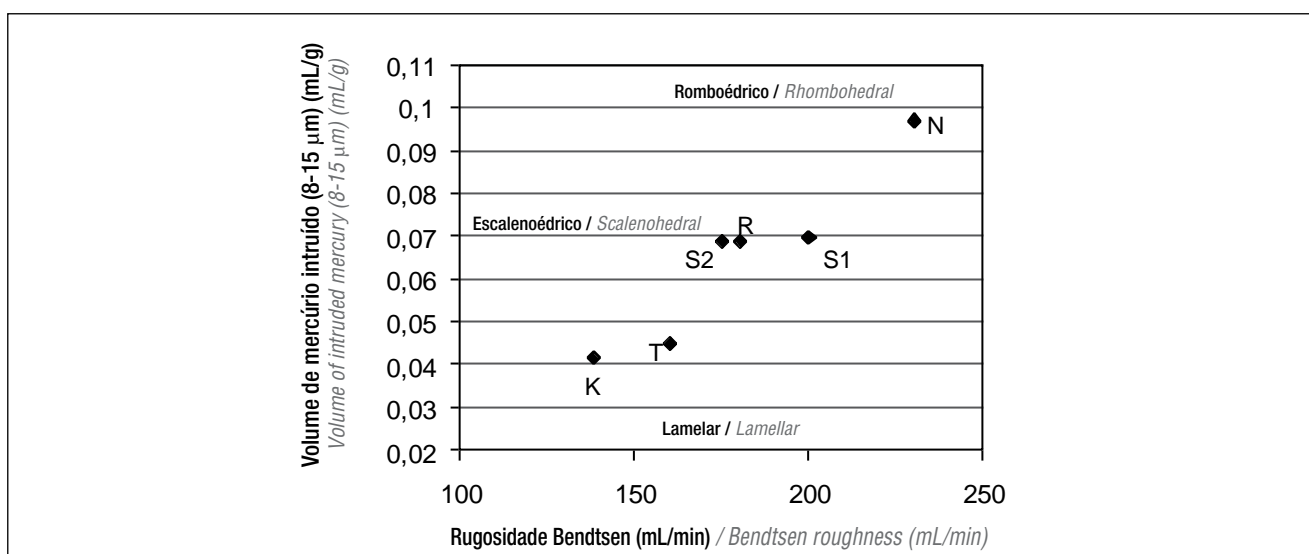


Figura 2. Relação entre a rugosidade Bendtsen e a porosidade superficial / **Figure 2.** Relationship between Bendtsen roughness and surface porosity

rugosidade Bendtsen e a porosidade superficial (volume intruído entre $8\mu\text{m}$ e $15\mu\text{m}$). Os resultados mostram que se verifica uma correlação positiva entre essas duas propriedades, o que demonstra a importância da porosimetria de intrusão de mercúrio como uma técnica capaz de fornecer diversas informações. Os minerais de conformação lamelar (talco e caulim), devido à forma das suas partículas, são responsáveis por papéis com elevada lisura, podendo-se comprovar este fato tanto no caso da rugosidade Bendtsen quanto no caso da intrusão de mercúrio. Na situação oposta estão as partículas de conformação romboédrica e, em especial, o carbonato de cálcio natural. As partículas romboédricas têm mais dificuldade em aderir às fibras celulósicas, dando origem a papéis com elevada rugosidade. A porosidade superficial mostra claramente essa situação. Quanto às partículas de conformação escalenoédrica, elas encontram-se em situação intermédia. As três amostras de carbonato de cálcio precipitado estão muito próximas entre si e tal fato é demonstrativo da importância da agregação das partículas.

A Figura 3 mostra a relação entre o diâmetro médio dos poros e o índice de maciez. Em termos gerais pode-se definir uma correlação negativa entre estas duas propriedades, o que poderia não ser o que se esperava de início. De fato, não é de esquecer a importância da forma das partículas minerais naquelas propriedades.

As partículas minerais de conformação escalenoédrica são responsáveis por papéis com elevado índice de maciez devido à forma particular com que suas partículas se dispõem em agregados macios - soft aggregates. A este maior valor de índice de maciez correspondem papéis que apresentam baixos valores de diâmetro médio dos poros, isto é, os papéis são menos densos, mas verifica-se uma arquitetura de poros muito particular, for-

tween Bendtsen roughness and surface porosity (intruded volume ranging from $8\mu\text{m}$ to $15\mu\text{m}$). The results show that there is a positive correlation between these two properties, which demonstrates the importance of mercury intrusion porosimetry as a technique capable of providing several pieces of information. The minerals of lamellar conformation (talc and kaolin), due to the shape of their particles, are responsible for high smoothness papers, a fact which can be proven both in case of Bendtsen roughness and mercury intrusion. In the opposite situation are the particles of rhombohedral conformation, particularly the ground calcium carbonate. It is more difficult for the rhombohedral particles to adhere to the cellulosic fibers, giving rise to high-roughness papers. The surface porosity clearly shows this situation. As to the particles of scalenohedral conformation, they are in an intermediate situation. The three samples of precipitated calcium carbonate are very close to each other and such a fact is demonstrative of the importance of particle aggregation.

Figure 3 shows the relationship between the average pore diameter and the softness index. In general terms, a negative correlation can be defined between these two properties, which might not be what was initially expected. In fact, the importance of mineral particle shape for those properties is not to be forgotten.

The mineral particles of scalenohedral conformation are responsible for papers of high softness index due to the particular manner in which such particles are arranged - in soft aggregates. Papers presenting low average pore diameter values correspond to this higher softness index value, i.e., such papers are less dense, but present a very peculiar pore architecture,

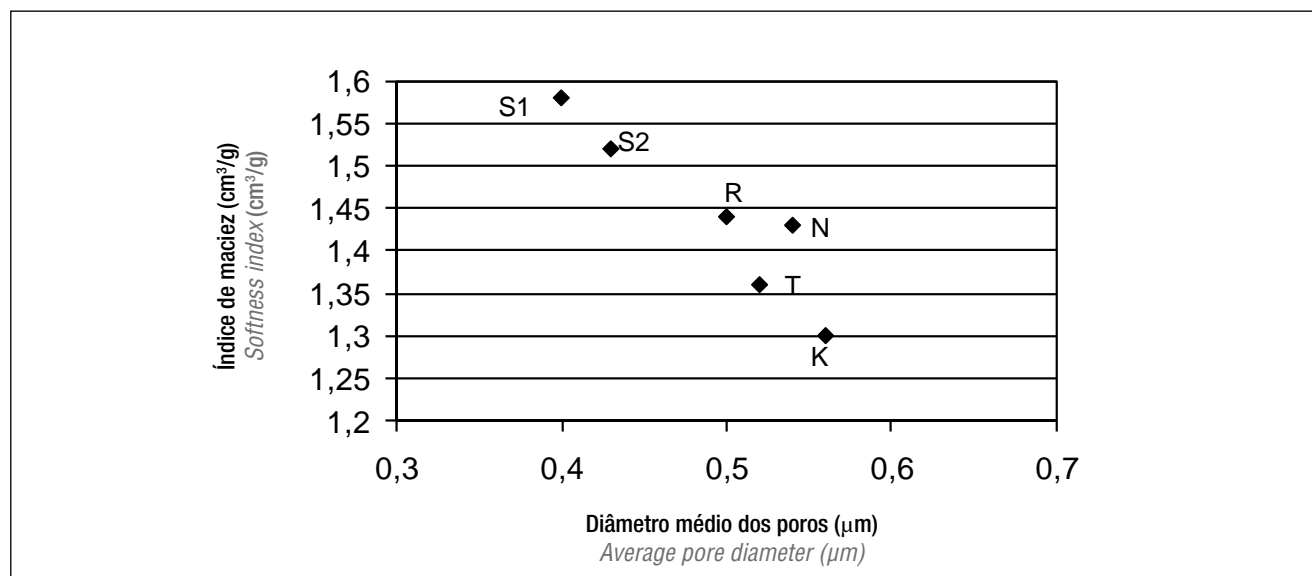


Figura 3. Relação entre o diâmetro médio dos poros e o índice de maciez / **Figure 3.** Relationship between average pore diameter and softness index

mada por poros de reduzidas dimensões. É esta característica muito especial que é facilmente detectada por porosimetria de intrusão de mercúrio, que faz com que estas partículas minerais funcionem como agentes opacificantes muito eficazes.

Quanto às partículas de conformação romboédrica, elas situam-se, desta vez, numa posição intermediária. A forma granular de suas partículas é responsável, como vimos, por papéis com elevada rugosidade e com índice de maciez intermediário, mas o diâmetro médio dos poros dos respectivos papéis é maior que aquele dos papéis com os minerais de conformação escalenoédrica. Neste caso, a eficácia óptica deverá ser inferior.

Finalmente, as partículas de conformação lamelar. O fato de os papéis onde se encontram incorporadas apresentarem baixos valores de índice de maciez mostra que as partículas apresentam elevado nível de empacotamento e espera-se que suas folhas sejam densas e compactas. No entanto, como estamos diante de partículas individuais que não apresentam agregação, o jogo dos poros é feito de um modo diferente daquele que ocorre com os papéis com minerais de conformação escalenoédrica. O diâmetro médio dos poros é maior e é por este motivo que esses minerais de conformação lamelar perdem a sua eficácia opacificante.

Até agora, analisamos sucintamente a influência da forma das partículas minerais em algumas propriedades físicas dos papéis. Vejamos, agora, o que acontece quanto ao perfil porosimétrico. Na Figura 4 encontra-se representado o respectivo perfil em papéis com partículas de conformação lamelar. Nesse gráfico é representado o perfil correspondente a um papel sem componente mineral e produzido em laboratório nas mesmas condições dos restantes papéis (referência b).

Os gráficos mostram muito bem a distinção entre a porosidade externa e a porosidade interna, sendo igualmente

formed by reduced dimension pores. It is this very special characteristic that is easily detected by mercury intrusion porosimetry, which causes these mineral particles to function as very effective opacifying agents.

As far as particles of rhombohedral conformation are concerned, this time they are situated in an intermediate position. As already seen, the granular shape of these particles is responsible for high roughness and intermediate softness index papers, but the average diameter of the pores of the respective papers is larger than that of the papers containing minerals of scalenohedral conformation. In this case, the optical effectiveness should be lower.

Lastly, the particles of lamellar conformation. The fact that the papers which they are incorporated into present low softness index values shows that the particles present a high packing level and the sheets containing them are expected to be dense and compact. However, as individual particles which do not present any aggregation are involved, the play of the pores occurs in a different way from that corresponding to papers containing minerals of scalenohedral conformation. The average pore diameter is larger and it is for this reason that these minerals of lamellar conformation lose their opacifying effectiveness.

Up to now we have briefly analysed the influence of the mineral particle shape on some physical paper properties. Let's see now what occurs with regard to the porosimetric profile. Figure 4 represents the respective profile in papers containing particles of lamellar conformation. This graph shows the profile corresponding to a paper without mineral component and laboratory produced under the same conditions as the remaining papers (reference b).

The graphs show very well the distinction between external and internal porosity, the surface porosity being

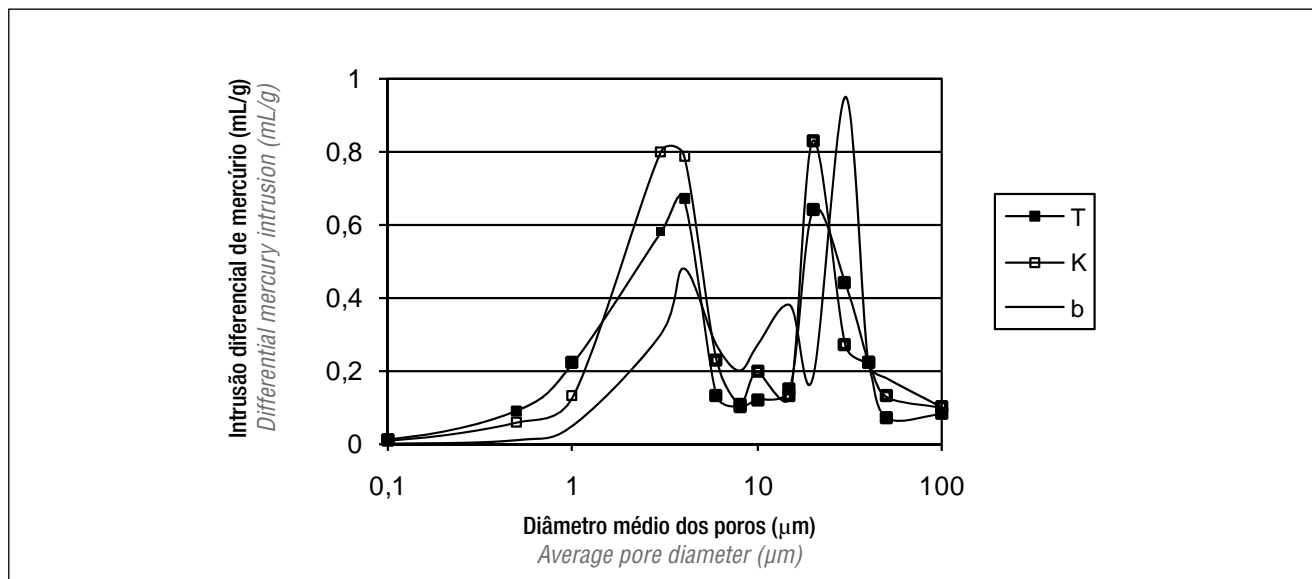


Figura 4. Minerais de conformação lamelar / Figure 4. Minerals of lamellar conformation

visível a porosidade superficial. A porosidade externa é bastante significativa, o que mostra que as partículas lamelares - apesar de seu alto nível de empacotamento, fruto da forma de suas partículas -, curiosamente são responsáveis por papéis com poros de elevadas dimensões e bem representativos no papel. Por outro lado, a porosidade interna é bastante significativa, o que parece mostrar que as partículas de conformação lamelar têm alguma dificuldade em encontrar um equilíbrio entre a porosidade interna e externa. Quando se compara com o perfil do papel só com fibra, é facilmente visível a função das partículas minerais, pois que aumentam a porosidade interna deslocando a curva de intrusão para os poros de menores dimensões, o mesmo acontecendo com a porosidade externa. Destas duas cargas minerais a mais eficaz é o talco, uma vez que a porosidade externa é menor, o mesmo acontecendo com a porosidade interna, onde há uma maior porcentagem de poros de menores dimensões.

Quanto aos papéis com partículas minerais de conformação escalenoédrica, os resultados dos respectivos perfis de intrusão são representados na Figura 5. A primeira conclusão possível é a enorme diferença em relação ao papel sem componente mineral. Verifica-se um controle grande sobre a porosidade externa - muito menor -, e a porosidade superficial é igualmente menor. Em termos de porosidade interna, tal como no caso anterior, verifica-se deslocação das curvas em direção aos poros de menores dimensões, mas, no caso destas partículas escalenoédricas, a deslocação é muito mais significativa.

Outro aspecto importante é que os volumes de mercúrio introduzido nos papéis com os minerais de conformação escalenoédrica são bastante inferiores aos volumes de mer-

equally visible. The external porosity is rather significant, which shows that the lamellar particles – in spite of their high packing level, a result of the shape of these particles, curiously are responsible for papers with pores of large dimensions and very representative in the paper. On the other hand, internal porosity is rather significant, which seems to show that it is somewhat difficult for the particles of lamellar conformation to find a balance between internal and external porosity. When it is compared to the profile of only fiber containing paper, the function of the mineral particles is easily visible, as they increase the internal porosity, displacing the intrusion curve to the smaller dimension pores, the same thing occurring with the external porosity. From these two mineral fillers, the more effective one is talc, since its external porosity is lower; the same thing occurring with the internal porosity, where there is a higher percentage of smaller dimension pores.

As far as papers containing mineral particles of scalenohedral conformation are concerned, the results of the respective intrusion profiles are represented in Figure 5. The first possible conclusion is the enormous difference with regard to the paper without mineral component. A strong control occurs over the external porosity – which is much lower – and the surface porosity is equally lower. In terms of internal porosity, like in the previous case, a curve displacement occurs towards the smaller dimension pores, but in the case of these scalenohedral particles the displacement is much more significant.

Another important aspect is that the volumes of intruded mercury in the papers with the minerals of scalenohedral conformation are considerably smaller than the volumes of intruded mercury in the papers with min-

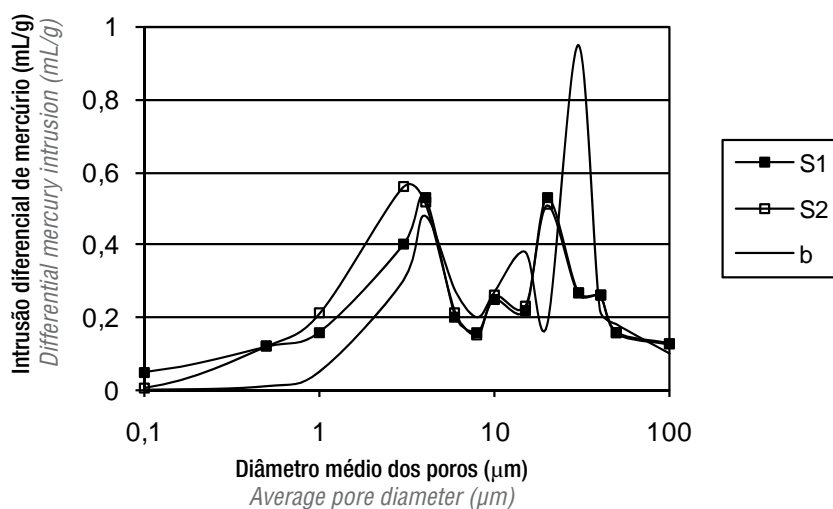


Figura 5. Minerais de conformação escalenoédrica / **Figure 5.** Minerals of scalenohedral conformation

cúrio introduzido nos papéis com minerais de conformação lamelar. Este aspecto é muito interessante, uma vez que, conforme verificamos, os papéis com aqueles minerais apresentam maiores índices de maciez.

Constata-se que as partículas de conformação escalenoédrica são responsáveis por uma arquitetura de poros bem diferente, mais controlada, mais equilibrada do que ocorre com os papéis com os minerais de conformação lamelar. Este maior equilíbrio é a chave para se entender a eficácia óptica daquelas partículas, muito em especial o que acontece ao nível da intrusão de mercúrio, na gama de poros abaixo de 1µm, onde o jogo óptico é mais significativo.

No estudo dos perfis de intrusão, há uma análise final dos papéis com os minerais de conformação romboédrica, com resultados indicados na Figura 6. Neste caso devemos estabelecer distinção entre os dois perfis. O perfil da amostra N (carbonato de cálcio natural) mostra um valor elevado de porosidade externa e um valor baixo de porosidade interna. As partículas de carbonato de cálcio natural são granulares, individuais, refletindo dificuldades em termos de empacotamento. Daqui resultam papéis com valores elevados de índice de maciez (ver Figura 3) e rugosos (ver Figura 2). Este papel não mostra grandes diferenças com o papel sem componente mineral, os dois perfis chegam a ser coincidentes na gama elevada de diâmetros de poros. Quanto à porosidade interna verifica-se uma ligeira deslocação da curva para a gama de poros de menores dimensões, mas que não é muito significativa.

Quanto ao perfil do papel com carbonato de cálcio precipitado, este mostra um maior equilíbrio entre as duas porosidades (interna e externa), assemelhando-se bastante ao dos perfis dos papéis com os minerais de conformação

erals of lamellar conformation. This aspect is very interesting, considering that, as already seen, the papers with those minerals present higher softness indexes.

The particles of scalenohedral conformation are found to be responsible for a very different, better controlled, better balanced pore architecture than that found in papers containing minerals of lamellar conformation. This higher balance is the key to understand the optical effectiveness of those particles, particularly what happens on the level of mercury intrusion, in the pore range below 1µm, where the optical play is more significant.

In the study of the intrusion profiles, a final analysis of the papers with minerals of rhombohedral conformation was conducted, the results of which are shown in Figure 6. In this case, a distinction should be drawn between both profiles. The profile of sample N (ground calcium carbonate) presents a high external porosity value and a low internal porosity value. The particles of ground calcium carbonate are granular, individual, reflecting difficulties in terms of packing, which results in rough papers (see Figure 2), presenting high softness index values (see Figure 3). This paper does not present any significant differences as compared to that without mineral component; both profiles go so far as to be coincident in the range of large pore diameters. With regard to internal porosity, a slight curve displacement occurs towards the range of smaller dimension pores, but it is not very significant.

As far as the profile of the paper containing precipitated calcium carbonate is concerned, it presents a higher balance between both porosities (internal and external) and is rather similar to the profiles of the papers with the minerals of scalenohedral conformation. A displacement to the range of smaller dimension pores

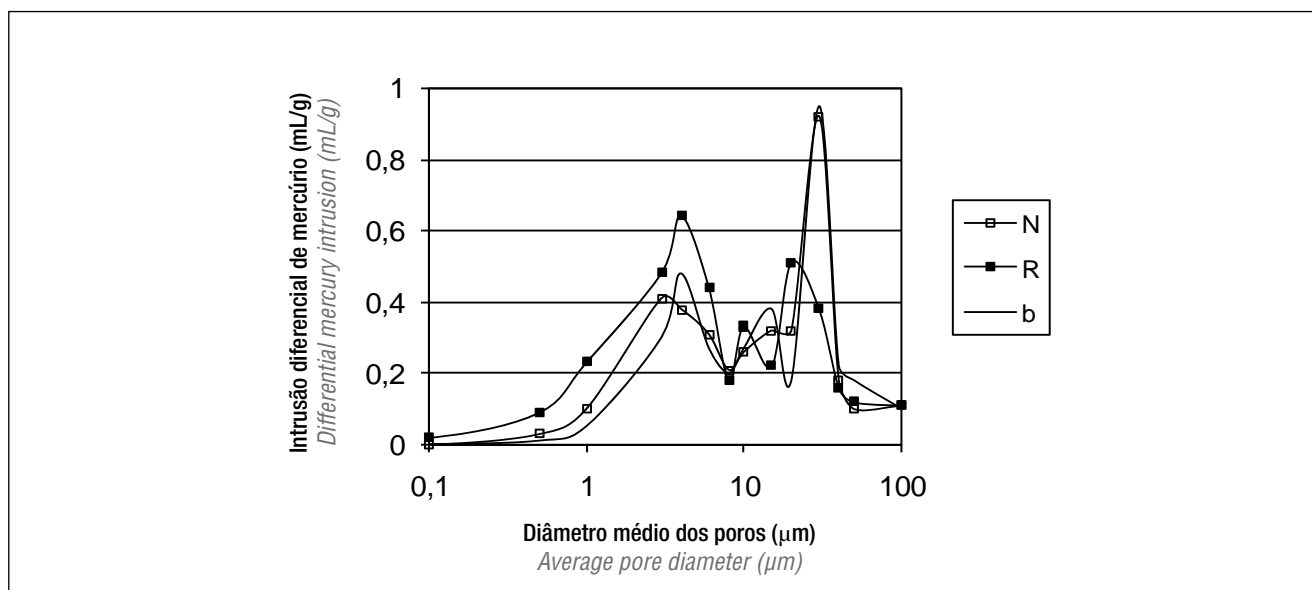


Figura 6. Minerais de conformação romboédrica / **Figure 6.** Minerals of rhombohedral conformation

escalenoédrica. Verifica-se, claramente, uma deslocação para a gama de poros de menores dimensões e a porosidade interna é mais importante que a porosidade externa.

Em termos de análise dos perfis de intrusão, podemos concluir que os minerais com partículas estruturadas em agregados mostram um maior equilíbrio quando se comparam as porosidades interna e externa, e aquela mostra ser mais importante que esta. É importante também, quanto à porosidade interna, uma significação relativa dos poros de reduzidas dimensões, isto é, com valores de diâmetro abaixo de $1\mu\text{m}$.

Finalmente, uma referência quanto ao papel sem componente mineral. Com base nos perfis representados nas Figuras 3, 4 e 5, é evidente a função desempenhada pela componente mineral, em especial no que diz respeito à porosidade interna onde se verifica uma mudança clara e objetiva na arquitetura dos poros.

Uma vez compreendida a influência dos diferentes minerais nos perfis de intrusão dos respectivos papéis onde se encontram incorporados, pode-se entender melhor os motivos da maior eficácia óptica dos minerais estruturados em relação aos minerais comuns (talco, caulim e carbonato de cálcio natural). Na Figura 7 encontra-se representada a relação entre o coeficiente específico de dispersão da luz e o diâmetro médio dos poros dos papéis estudados. O destaque vai, naturalmente, para as partículas de conformação escalenoédrica, que mostram uma eficácia óptica muito elevada, visto que os papéis onde se encontram incorporadas apresentam valores muito baixos de diâmetro médio dos poros. Em posição oposta estão os papéis com partículas minerais não estruturadas, caulim e carbonato de cálcio natural.

Curioso é o comportamento da amostra talco, que oferece uma eficácia óptica do mesmo nível da do carbonato de cálcio precipitado. Segundo o perfil de intrusão (Figura 4), o papel

can be clearly seen and the internal porosity is more important than the external one.

In terms of analysis of the intrusion profiles, it can be concluded that the minerals with particles structured in aggregates present a higher balance when the internal and external porosities are compared to each other and the former shows to be more important than the latter. With regard to the internal porosity, a relative importance of the reduced dimension pores, i.e., with values below $1\mu\text{m}$ in diameter can be also pointed out.

Finally, a reference concerning the paper without mineral component. Based on the profiles represented in Figures 3, 4, and 5, the function fulfilled by the mineral component is evident, particularly as far as internal porosity is concerned, where there occurs a clear and objective change in pore architecture.

Once the influence of the different minerals on the intrusion profiles of the respective papers into which they are incorporated is understood, the reasons for the higher optical effectiveness of the structured minerals, as compared to the common minerals (talc, kaolin, and ground calcium carbonate), can be better understood. Figure 7 shows the relationship between the specific coefficient of light dispersion and the average pore diameter of the studied papers. Of course, the particles of scalenohedral conformation stand out, as they present a very high optical effectiveness, since the papers where they are incorporated present very low average pore diameter values. In the opposite position are the papers with unstructured mineral particles kaolin and ground calcium carbonate.

Curious is the behaviour of the talc sample, which offers an optical effectiveness of the same level as that

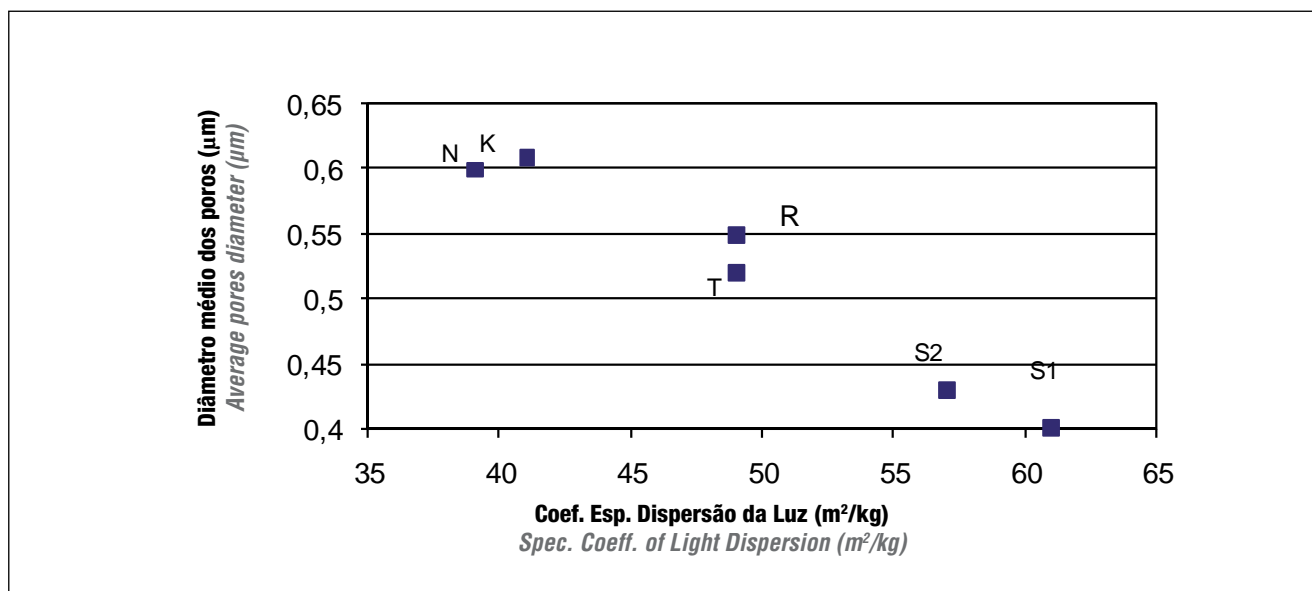


Figura 7. Relação entre o coeficiente específico de dispersão da luz e o diâmetro médio dos poros dos papéis / **Figure 7.** Relationship between the specific coefficient of light dispersion and the average pore diameter of papers

com talco mostra menor porosidade externa que o papel com caulim e uma deslocação da curva para gamas menores de diâmetros médios dos poros. Daqui resultou um papel com valor de diâmetro médio dos poros médio e com uma eficácia óptica interessante.

A utilização de uma ferramenta tão versátil como a porosimetria de intrusão de mercúrio pode ser demonstrada para entendimento melhor de como a porosidade controla a eficácia óptica. Na Figura 8 é mostrada a correlação entre a área total dos poros e o diâmetro médio dos poros. Repare-se que o papel sem componente mineral (b) apresenta poros de grandes dimensões e, portanto, com área total dos poros baixa. O caulim e o carbonato de cálcio natural são pouco eficazes em termos ópticos, uma vez que os papéis que os incorporam pouco se distinguem daquele papel.

No entanto, apesar de aumentarem ligeiramente o valor do diâmetro médio dos poros, verifica-se aumento da área total dos poros decorrente das características granulométricas dos próprios minerais. É sob este aspecto que os resultados devem ser interpretados, ter em conta as características dos próprios minerais (dados da Tabela 1).

A eficácia óptica relaciona-se estreitamente com o diâmetro médio dos poros, que se procura seja o menor possível de modo que a respectiva área total seja a maior possível. Nessa situação, é viável a criação de um número elevado de interfaces ar-partícula mineral e/ou ar-fibra para que ocorram os desvios dos raios de luz (fenômeno da refração) e a geração de sua dispersão. Somente os carbonatos de cálcio de conformação escalenoédrica apresentam tal eficácia óptica.

of precipitated calcium carbonate. According to the intrusion profile (Figure 4), the talc containing paper presents a lower external porosity than the kaolin containing one, as well as a curve displacement to ranges of smaller average pore diameters, which resulted in a paper with a mean average pore diameter value and an interesting optical effectiveness.

The utilization of so versatile a tool as mercury intrusion porosimetry can be demonstrated for a better understanding of how porosity controls the optical effectiveness. Figure 8 shows the correlation between total pore area and average pore diameter. It should be observed that the paper without mineral component (b) presents large dimension pores and therefore a small total pore area. Kaolin and ground calcium carbonate are little effective in optical terms, since the papers incorporating them differ little from that paper.

However, although the average pore diameter value endures a slight increase, there occurs an increase in the total pore area, resulting from the granulometric characteristics of the minerals themselves. It is under this aspect that the results should be interpreted, i.e., taking into account the characteristics of the minerals themselves (data of Table 1).

The optical effectiveness is closely connected with the average pore diameter, which should be as small as possible, so that the respective total area is as large as possible. In such a situation, the creation of a large number of airmineral particle and/or airfiber interfaces is viable, in order that the light ray deviations (refraction phenomenon) and the generation of their dispersion occur. Only the calcium carbonates of scalenoedrical conformation present such an optical effectiveness.

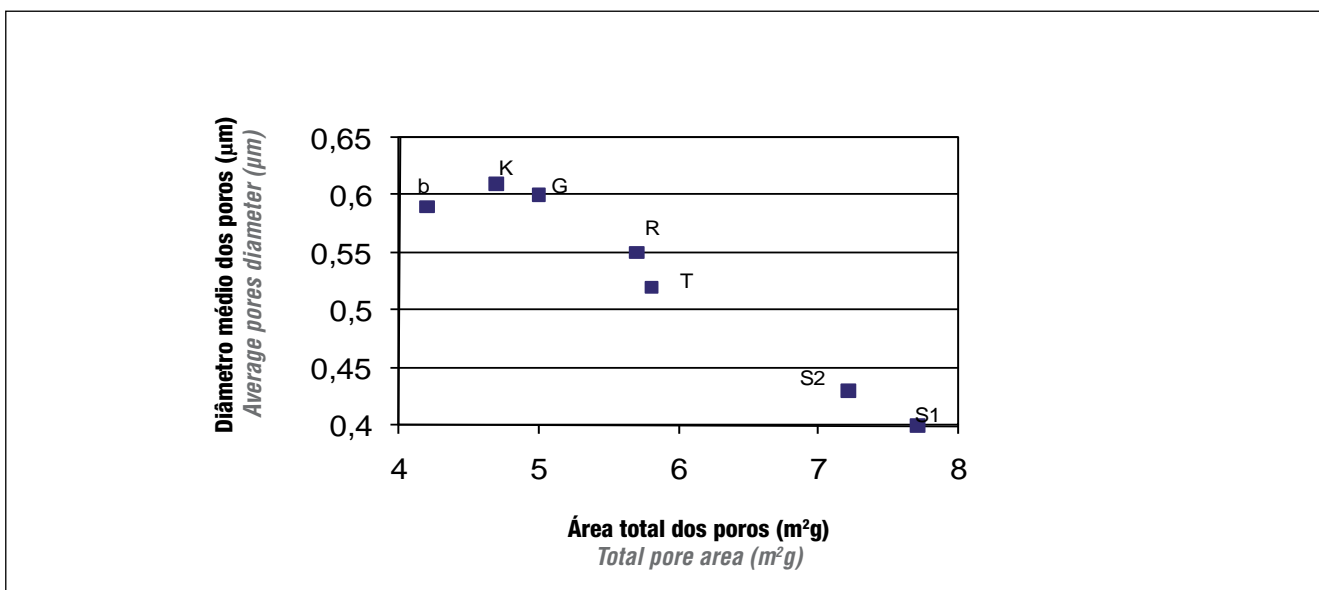


Figura 8. Relação entre a área total dos poros e o diâmetro médio dos poros / **Figure 8.** Relationship between total pore area and average pore diameter

CONCLUSÕES


Os resultados têm mostrado que, consoante o tipo de carga utilizada e tendo em conta especialmente a forma da partícula e o nível de estruturação das partículas, o modo como ocorre a distribuição dos poros difere de mineral para mineral, sendo possível distinguir, com base na análise porosimétrica, o tipo de mineral utilizado. Por outro lado, estabeleceram-se correlações interessantes entre algumas das características porosimétricas e outras propriedades, como é o caso do coeficiente de dispersão da luz (propriedade óptica).

A distinção entre porosidades externa e interna permite um melhor conhecimento da estrutura do papel e a definição da porosidade superficial constitui um meio eficaz na avaliação da rugosidade do papel.

O estudo do perfil porosimétrico constitui ferramenta extremamente útil para se compreender a arquitetura do papel. Trata-se de um método indireto e a avaliação por este método é naturalmente complexa, mas o conjunto de dados possíveis de se obter é bastante diversificado. Por outro lado, é necessário ter em conta o modelo em que se baseia o método da porosimetria de intrusão de mercúrio, onde os poros são considerados como tendo geometria cilíndrica.

Neste estudo, o nível de estruturação dos carbonatos de cálcio precipitado foi devidamente avaliado e conseguiu-se relacioná-lo com a eficácia óptica referida ao coeficiente específico de dispersão da luz. Trata-se de minerais extremamente complexos e que exercem no papel influência nas características porosimétricas bem diferente daquela que acontece com os minerais tradicionais (carbonato de cálcio natural, talco e caulim).

AGRADECIMENTOS

O autor agradece o apoio financeiro da Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT) (Projeto 45364) e laboratorial do Instituto de Investigação da Floresta e do Papel (RAIZ) não apenas na produção dos papéis, mas também na caracterização dos papéis. A avaliação das características porosimétricas foi realizada no Laboratório de Análises Granulométricas (LabGran) do Instituto Pedro Nunes (Universidade de Coimbra). 

CONCLUSIONS


The results have shown that according to the type of filler used and taking especially the particle shape and the level of particle structuring into account, the way in which the pore distribution occurs differs from mineral to mineral, so that based on the porosimetric analysis it is possible to discern the type of mineral used. On the other hand, interesting correlations were established between some porosimetric characteristics and other properties, as it is the case of the coefficient of light dispersion (optical property).

The distinction between external and internal porosity allows a better knowledge of the paper structure and the definition of surface porosity is an effective means in paper roughness evaluation.

The study of the porosimetric profile is an extremely useful tool to understand the paper architecture. It is an indirect approach and the evaluation by using it is naturally complex, but the whole of data possible to be obtained is rather diversified. On the other hand, it is necessary to take into account the model which the mercury intrusion porosimetry method is based upon, where the pores are considered to have cylindrical geometry.

In this study, the level of structuring of the precipitated calcium carbonates was duly evaluated and it could be associated with the optical effectiveness referred to the specific coefficient of light dispersion. The minerals concerned are extremely complex and exert in the paper an influence on the porosimetric characteristics which is very different from that occurring with traditional minerals (ground calcium carbonate, talc, and kaolin).

ACKNOWLEDGEMENTS

The author acknowledges the financial support of the Foundation for Science and Technology (FCT) (Project 45364) and the laboratorial support of the Institute of Forest and Paper Investigation (RAIZ), not only in terms of paper production, but also with regard to paper characterization. The evaluation of the porosimetric characteristics was carried out in the Laboratory for Granulometric Analyses (LabGran) at Pedro Nunes Institute (University of Coimbra). 

REFERÊNCIAS / REFERENCES

1. Alince, B., *Paper Technology*, 32, (12): 12 (1991).
2. Gill, R., *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 2, 120 (1989).
3. Gill, R., Aarni, E., Imppola, O. e Laakso, A.-P., *Proceedings of Use of Minerals in Papermaking*, Pira International, 20 (1997).
4. Gill, R., *Proceedings of International Paper Physics Conference*, Tappi Press, 211 (1991).
5. Fineman, I., Bergenblad, H. e Pauler, N., *Papier*, 44, (10A), V56 (1990).
6. Velho, J. e Santos, N., *Proceedings of 33rd ABTCP-TAPPI Congress*, S. Paulo, Brasil, (2000).
7. Velho, J., Santos, N. F. e Gomes, C., *Tappi Journal*, December (2001).