



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
PosENQ – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química  
LABSIN – Laboratório de Simulação Numérica de Sistemas  
Químicos  
LABMASSA – Laboratório de Transferência de Massa



## **INFLUÊNCIA DA TOPOGRAFIA NA FORÇA DE ATRITO EM PAPÉIS PARA EMBALAGENS**

Tese submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Nome: Martinho Machado Júnior

Orientadora: Profa. Dra. Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza

Coorientador: Prof. Dr. Ayres Ferreira Morgado

Florianópolis  
2015



Martinho Machado Junior

**INFLUÊNCIA DA TOPOGRAFIA NA FORÇA DE ATRITO EM  
PAPÉIS PARA EMBALAGENS**

Tese submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química.

Orientadora: Prof. Dra. Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza

Coorientador: Prof. Dr. Ayres Ferreira Morgado

Florianópolis  
2015

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária  
da UFSC.

Machado Junior, Martinho

Influência da Topografia na Força de Atrito em Papéis para Embalagens  
/ Martinho Machado Junior ; orientadora, Selene Maria de Arruda Guelli Ulson  
de Souza ; coorientador, Ayres Ferreira Morgado. – Florianópolis, SC, 2015.

327 p.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Centro  
Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui referência

1. Engenharia Química. 2. Microscopia de força atômica. 3. Coeficiente de atrito. 4. Rugosidade superficial. 5. Papel kraft. I. Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza, Selene. II. Ferreira Morgado, Ayres. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

Martinho Machado Junior

## **INFLUÊNCIA DA TOPOGRAFIA NA FORÇA DE ATRITO EM PAPÉIS PARA EMBALAGENS**

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de Doutor em Engenharia Química, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Química.

Florianópolis, 13 de novembro de 2015.

---

Prof.<sup>a</sup> Cíntia Soares, Dr.<sup>a</sup>  
Coordenadora do Curso

---

Prof.<sup>a</sup> Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza, Dr.<sup>a</sup>  
Orientadora  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof. Ayres Ferreira Morgado, Dr.  
Coorientador  
Universidade Federal de Santa Catarina

### **Banca Examinadora:**

---

Prof. Rodrigo Prioli Menezes, Dr.  
Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (Videoconferência)

---

Prof.<sup>a</sup> Claudia Sayer, Dr.<sup>a</sup>  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof.<sup>a</sup> Cíntia Soares, Dr.<sup>a</sup>  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof. Ayres Ferreira Morgado, Dr.  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof.<sup>a</sup> Débora de Oliveira, Dr.<sup>a</sup>  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof. Ernesto Quast, Dr.  
Universidade Federal da Fronteira Sul



Dedico este trabalho a minha amada Rosinha pela dedicação, compreensão, amor e apoio para realizar este trabalho.



## AGRADECIMENTOS

À UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina e ao PosENQ – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, pelo suporte físico e acadêmico para a realização deste trabalho.

Ao LABSIN/LABMASSA, pela infraestrutura laboratorial disponibilizada.

Ao Laboratório de Nanoscopia da PUC no Rio de Janeiro, por disponibilizar o microscópio de força atômica e a infraestrutura laboratorial.

À Empresa Santa Maria de papel e celulose, localizada no município de Guarapuava – PR, pela concessão das amostras de papel e pela infraestrutura laboratorial disponibilizada.

À Universidade Federal da Fronteira Sul – UFFS, pelo apoio cedido em 2015 para a finalização deste trabalho.

Aos professores orientadores Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza e Ayres Ferreira Morgado, pela orientação, cooperação e amizade na realização deste trabalho.

Ao Prof. Rodrigo Prioli Menezes, pela amizade, orientação na técnica AFM, por compartilhar seu conhecimento e ter colaborado de forma fundamental na realização deste trabalho.

À Prof.<sup>a</sup> Cíntia Soares, pelo apoio e solicitude durante a realização deste trabalho.

À Paula Caldas e Felipe Ptak, pela amizade, por ensinar a realizar medidas no AFM e por ter colaborado de forma significativa no desenvolvimento deste trabalho.

Aos amigos do Laboratório de Nanoscopia da PUC, Elizandra, Alison e Richard, pela amizade e horas dedicadas nas medidas do AFM.

Ao Giuseppe Zanella Sampaio do Laboratório de Meios Porosos e Propriedades Termofísicas da UFSC, pela disposição e medidas de energia de superfície.

Ao coordenador de qualidade e assistência técnica da Empresa Santa Maria, Anderson Luiz Wittmann, pela receptividade e pela seleção das amostras utilizadas neste trabalho.

À Rosita Saupe Morgado, pelo carinho, apoio, receptividade e torcida pelo sucesso deste trabalho.

Ao Anastácio Morgado, pelo apoio e acolhimento no Rio de Janeiro.

Ao amigo Ricardo Rezende por sua solicitude e compartilhar seu conhecimento.

À Franciélle Girardi, por toda atenção e apoio dado durante a realização desta tese.

Aos amigos da UFFS, Alexandre Manoel, Vivian Menezes, Ernesto Quast e Marcos Felicetti, pelo compartilhamento de seus conhecimentos e experiências durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos amigos Valdemar, Lizabete e Evandro pelo apoio, carinho e solicitude durante a realização deste trabalho.

Aos meus pais, Iolanda e Martinho (*in memoriam*) e meu irmão, David, pelas palavras de carinho e incentivo em minha vida.

À Carmen e Nathália, pelo carinho e palavras de incentivo para a realização deste trabalho.

À minha filha Letícia, pelo carinho e torcida pelo sucesso de seu pai.

À minha esposa Rosinha, pelo incentivo nas horas mais difíceis, pela dedicação, pela compreensão e por se fazer presente intensamente em minha vida.

*A pedra preciosa não pode ser polida sem fricção,  
nem o homem aperfeiçoado sem provação.*

**(Confúcio)**



## RESUMO

O fenômeno da fricção influencia de várias formas o uso do papel, desde a manipulação e controle do deslizamento das folhas de papel em grandes máquinas industriais até o processo de transferência de tinta em canetas esferográficas. O papel é constituído principalmente de estruturas celulósicas, onde suas contribuições no atrito ainda são desconhecidas. Neste trabalho foi realizado um estudo em nível macroscópico e nanoscópico do atrito em papéis *kraft* utilizados em embalagens. Nos experimentos realizados em macroescala do atrito para amostras de papel *kraft* monolúcido e apergaminhado, através do método do plano inclinado, foi observado um maior coeficiente de atrito entre superfícies lisas em relação às rugosas. A partir do microscópio de força atômica (AFM) e de força de atrito (FFM), foi determinada a contribuição das fibras, macrofibrilas e microfibrilas de celulose nas forças em nanoescala exercidas sobre uma ponteira de silício, a qual move-se através da superfície de amostras de papel *kraft* monolúcido. Através das imagens de topografia e erro de sinal, obtidas com o AFM, foram identificadas a morfologia e as dimensões das fibras de eucalipto, macrofibrilas e microfibrilas de celulose. As forças opostas ao movimento da ponteira de silício foram atribuídas ao travamento, medido principalmente em contatos extensos na lateral das fibras, e à fricção intermolecular, sendo esta observada no topo das macrofibrilas e microfibrilas de celulose. A relação entre a força lateral e normal em escala nanoscópica foi obtida através da Lei de Amonton modificada, caracterizando a ocorrência de múltiplos contatos entre as superfícies das amostras de papel monolúcido e a ponteira do AFM. Neste caso, o coeficiente de atrito nanométrico para a face brilho apresentou-se superior ao da face fosco das amostras de papel *kraft* monolúcido, sendo este mesmo resultado observado em escala macroscópica no atrito entre papéis. A partir das medidas de nanoindentação com o AFM, foi observado que a face brilho das amostras de papel monolúcido apresenta um menor módulo de elasticidade comparada à face fosca, podendo-se atribuir a esta propriedade mecânica como causa do coeficiente de atrito, em níveis macroscópico e nanoscópico, ser maior para a face brilho das amostras de papel monolúcido analisadas neste trabalho. Ao analisar o comportamento da força lateral e a rugosidade superficial, foi observado um aumento na intensidade da força lateral para maiores valores de rugosidade superficial. No estudo da relação entre o coeficiente de atrito nanoscópico e a rugosidade superficial, foi observado que o coeficiente de atrito em escala nanométrica diminui com o aumento da rugosidade

superficial média. Esta correlação está relacionada ao regime de contato elástico da interação entre a ponta do AFM e as superfícies das amostras de papel *kraft* monolúcido. Neste caso, para pequenos valores de rugosidade, possivelmente o mecanismo de atrito encontra-se relacionado ao aumento da área de contato entre a ponta do AFM e a superfície das amostras de papel *kraft* monolúcido, predominando as forças de interação intermolecular.

**Palavras-chave:** AFM. Papel *kraft*. Força Lateral. Rugosidade.

## ABSTRACT

Friction affects the use of paper in many ways, from manipulation and slippage control of paper sheets in large industrial machines to rolling and inking transfer in ballpoint pens. Paper is mainly constituted of cellulosic structures, whose contribution to friction is still obscure. In this work, a study of macroscopic and nanoscopic level of friction at the kraft paper used in packaging is addressed. In the macroscale friction experiments by the inclined plane method, for monolucid kraft paper and parchment samples, a greater coefficient of friction between smooth surfaces compared to rough ones was obtained. The contribution of fibers, macrofibrils and cellulose microfibrils in the nanoscale forces exerted on a silicon tip, which moves across the surface of monolucid kraft paper samples was measured by atomic-force (AFM) and friction-force (FFM) microscopies. The surface topography of monolucid kraft paper was measured by atomic-force (AFM) and friction-force (FFM) microscopies. Eucalyptus fibers, and entangled macrofibrils and microfibrils were observed. Their aspect ratios were measured and their contribution to friction with a nanoscale silicon tip was determined. The forces opposing the motion of the tip were attributed to tripping and intermolecular friction. The former was measured mainly at extended contacts at the lateral of eucalyptus fibers, while the latter was mainly observed at point contacts on-top of macrofibrils and microfibrils. The modified Amonton's Law was applied in the relationship between the lateral and normal force in nanoscale, characterizing the occurrence of multiple contacts between the surfaces of monolucid paper samples and the tip of the AFM. The nano-friction coefficient was greater in the gloss face of monolucid kraft paper samples. Interestingly, the same result was observed in the friction between papers. Nanoindentations measurements, made with the AFM, show that the gloss face has a lower modulus of elasticity than the matte side. This mechanical property can be the cause the friction coefficient in macroscopic and nanoscopic levels is greater in the gloss face of monolucid paper samples analyzed in this work. An increase of the intensity of lateral force for larger values of surface roughness was observed, while the nano-friction coefficient decreases with increasing roughness surface. These results come from the elastic contact regimes of interaction between the tip of the AFM and samples of monolucid kraft paper surfaces. In this case, for lower roughness values, it is possible that the friction mechanism is related to increase of the contact area between the AFM tip and the

surface of kraft paper monolucid samples, where the intermolecular interactions are dominant.

**Keywords:** AFM. Kraft paper. Lateral force. Roughness.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química de uma cadeia de celulose. ....	53
Figura 2 - Estrutura da parede celular vegetal. ....	53
Figura 3 - Modelo da estrutura da lignina proposto por Nimz. ....	54
Figura 4 - Principais etapas do processo <i>kraft</i> de produção de celulose	56
Figura 5 - Sistema de calandras empilhadas. ....	62
Figura 6 - Máquina de supercalandragem. ....	63
Figura 7 - Equipamento da medida da lisura do papel pelo método Bekk. .....	65
Figura 8 - Princípio de funcionamento do equipamento para medir alvura por reflectância direcional. ....	67
Figura 9 - Tribômetros desenvolvidos por Leonardo da Vinci. ....	69
Figura 10 - Lei de Amonton do atrito. ....	73
Figura 11 - Relação entre a força de atrito estático específico e a pressão específica para o atrito entre aço e teflon. ....	74
Figura 12 - Modelo de Coulomb para o atrito. ....	75
Figura 13 - Dois sólidos em contato são suportados pelas suas irregularidades na sua superfície. ....	76
Figura 14 - Descrição usual da força de atrito. ....	77
Figura 15 - Determinação do coeficiente de atrito estático com uso do plano inclinado. ....	78
Figura 16 - Esquema do método do plano horizontal. ....	79
Figura 17 - Tribômetro pino sobre disco. ....	81
Figura 19 - Sinal correspondente à rugosidade da superfície. ....	83
Figura 20 - Parâmetros médios da rugosidade. ....	83
Figura 21 - Esquema do método Bendtsen na medida da rugosidade. ..	85
Figura 22 - Esquema do método Parker Print-Surf (PPS) na medida da rugosidade. ....	85
Figura 23 - Esquema de funcionamento de um perfilômetro. ....	86
Figura 24 - Estrutura básica de um AFM. ....	88
Figura 25 - Diagrama de força/deflexão versus distância. ....	90
Figura 26 - Esquema de detecção óptica da deflexão vertical e lateral do cantilever. ....	91
Figura 27 - Relação entre o sentido do movimento do cantilever e o sinal da força lateral devido a variações na topografia. ....	92
Figura 28 - Relação entre o sentido do movimento do cantilever e o sinal da força lateral em regiões com diferentes materiais na topografia. ....	92
Figura 29 - Modo intermitente de operação do AFM. ....	93
Figura 30 - Modo não contato do AFM. ....	94
Figura 31 - Ponteira piramidal de base quadrada de Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> . ....	96

Figura 32 - Comportamento da rugosidade em função da área de varredura obtida com AFM.....	97
Figura 33 - Comparação entre imagens obtidas no AFM sem e com aplicação de nivelamento e a subtração de um polinômio de primeira ordem. ....	98
Figura 34 - Método AFM para medir a força de atrito.....	98
Figura 35 - Fotodetectores em forma de quadrante.....	99
Figura 36 - Movimento do cantilever sobre uma superfície plana e sobre um degrau. ....	100
Figura 37 - Gráfico da deflexão da alavanca versus altura total. ....	101
Figura 38 - Mapas de forças de atrito para ilhas de C60 cristalino em substrato de GeS(001) obtidas com AFM.....	102
Figura 39 - Esquema do método da alavanca óptica.....	103
Figura 40 - Conversão da curva $I_{PSD}$ versus $Z_p$ em $F_N$ versus $D$ .....	104
Figura 41 - Comportamento do cantilever submetido a uma força vertical na extremidade. ....	108
Figura 42 - Influência da topografia na força lateral.....	110
Figura 43 - Efeito da inclinação da topografia nos mapas de força lateral. ....	111
Figura 44 - Influência da área de contato na força lateral.....	111
Figura 45 - Efeito da área de contato nos mapas de força lateral.....	112
Figura 46 - Mapas de rugosidade, da inclinação da superfície na direção de deslizamento da amostra e força de atrito. ....	113
Figura 47 - Efeito local da aspereza da superfície em contato com a ponteira sobre o atrito local na presença do mecanismo de forças adesivas.....	114
Figura 48 - Mapas de inclinação da superfície obtidos com o AFM. ....	116
Figura 49 - Princípio de funcionamento da micro balança de quartzo.....	118
Figura 50 - Elementos constituintes do SFA.....	119
Figura 51 - Ilustração do movimento arranca-para (stick-slip).....	119
Figura 52 - Interface entre duas superfícies.....	120
Figura 53 - Representação de duas partículas esféricas em contato segundo o modelo de Hertz.....	121
Figura 54 - Curva de carga e descarga.....	124
Figura 55 - Formação de menisco no contato entre superfícies de acordo com a teoria DMT.....	127
Figura 56 - Modelo de Tomlinson para o atrito. ....	129
Figura 57 - Comparação de resultados do AFM e o modelo de Prandtl-Tomlinson. ....	130
Figura 58 - Representação do Modelo de Frenkel-Kontorova.....	131
Figura 59 - Modelo de potencial de Lennard-Jones.....	134

Figura 60 - Formação do ângulo do contato entre uma gota de determinado líquido sobre uma superfície sólida. ....	135
Figura 61 - Diagrama esquemático do aparelho medidor de atrito. ....	138
Figura 62 – Imagens de topografia e de fase de polpas coletadas após o processo de branqueamento. ....	142
Figura 63 - Imagem de fase em fibras de polpa <i>kraft</i> . ....	143
Figura 64 - Relação entre a força lateral e a força normal .....	146
Figura 65 - Efeito da velocidade de varredura no coeficiente de atrito	147
Figura 66 - Comportamento da força de atrito em função da área real de contato .....	148
Figura 67 - Efeito do refino na rugosidade superficial e coeficiente de atrito .....	149
Figura 68 - Influência da rugosidade rms no coeficiente de atrito e adesão inicial. ....	150
Figura 69 - Relação entre coeficiente de atrito e o inverso do módulo de elasticidade. ....	152
Figura 70 - Rugosidade e força de atrito normalizada. ....	153
Figura 71 - Imagem da ponteira utilizada nos experimentos com o AFM. ....	157
Figura 72 - Corte na direção MD da amostra de papel para fixar sobre plano inclinado. ....	160
Figura 73 - Corte sentido longitudinal da amostra de papel para fixar no carrinho. ....	160
Figura 74 - Posição do carrinho para o início do ensaio experimental.	161
Figura 75 - Equipamento para determinar o coeficiente de atrito estático. ....	161
Figura 76 - Método gravimétrico para determinação da constante elástica do cantilever. ....	164
Figura 77 - Esquema de dimensões do cantilever. ....	164
Figura 78 - Determinação das medidas do comprimento, largura e distância da extremidade do cantilever ao centro da ponteira. ....	169
Figura 79 - Imagem da ponteira do cantilever CONTSCR-10 e a extremidade. ....	170
Figura 80 - Forças na extremidade da ponteira do cantilever. ....	171
Figura 81 - Força normal versus distância de separação do cantilever à superfície da amostra. ....	172
Figura 82 - Caminho do sinal óptico referente à deflexão na direção normal do cantilever. ....	174
Figura 83 - Medidas de $\Delta z$ e $\Delta UL$ . ....	176
Figura 84 - Relação entre $\Delta z/\Delta UL$ e $tg\alpha$ . ....	176
Figura 85 - Tamanho da amostra para análise no AFM. ....	178

Figura 86 - Preparo da amostra de papel monolúcido para uso no AFM. ....	178
Figura 87 - Diagrama da rugosidade média em função da varredura do cantilever.....	179
Figura 88 - Modelo de estrutura morfológica. ....	180
Figura 89 - Convolução geométrica da ponteira do AFM em contato com a microfibrila de celulose.....	181
Figura 90 - Convolução geométrica da ponteira do AFM com a fibra de celulose. ....	183
Figura 91 - Convolução da ponteira do AFM em contato com a macrofibrila de celulose.....	184
Figura 92 - Tensão em função do deslocamento da cerâmica piezoelétrica na direção normal do AFM.....	187
Figura 93 - Variação do ângulo de contato com o tempo para uma gota depositada na superfície das amostras de papel monolúcido e apergaminhado.....	192
Figura 94 - Variação do diâmetro da base da gota com o tempo. ....	192
Figura 95- Determinação do raio da ponteira do cantilever Fespw. ....	195
Figura 96 - Método de Oliver-Pharr na determinação do módulo de Young.....	196
Figura 97 - Varreduras para medir rugosidade e força lateral.....	197
Figura 98 - Comparação das medidas do coeficiente de atrito entre os lados brilho-brilho e fosco-fosco no sentido longitudinal para as amostras de papel <i>kraft</i> monolúcido. ....	209
Figura 99 - Comparação das medidas do coeficiente de atrito estático entre os lados brilho-brilho e fosco-fosco no sentido transversal para as amostras de papel <i>kraft</i> monolúcido. ....	210
Figura 100 - Comparação das medidas do coeficiente de atrito estático entre os lados brilho-brilho e fosco-fosco no sentido longitudinal para amostras de papel <i>kraft</i> apergaminhado.....	210
Figura 101 - Comparação das medidas do coeficiente de atrito entre os lados brilho-brilho e fosco-fosco no sentido transversal para as amostras de papel apergaminhado.....	211
Figura 102 - Determinação da frequência de ressonância.....	213
Figura 103 - Imagem da ponteira do cantilever CONTSCR-10.....	215
Figura 104 - Medidas das dimensões do cantilever CONTSCR-10.....	216
Figura 105 - Calibração da sensibilidade para a amostra GaN. ....	217
Figura 106 - Medidas de $U_L$ e $Z_c$ . ....	218
Figura 107 - Relação entre $\Delta Z_c/\Delta U_L$ e $\text{tg}\alpha$ . ....	220
Figura 108 - Imagem com microscópio óptico da face brilho da amostra J.....	222

Figura 109 - Imagens de topografia obtidas com o AFM para a face brilho da amostra J de papel monolúcido.....	223
Figura 110 - Imagens de topografia obtidas com o AFM para a face fosco da amostra J.....	225
Figura 111 - Diagrama da rugosidade média, $R_a$ para os lados fosco e brilhoso para a amostra A em diferentes varreduras, L, do cantilever.	230
Figura 112 - Diagrama da rugosidade média, $R_a$ para os lados fosco e brilhoso para a amostra F em diferentes varreduras, L, do cantilever.	230
Figura 114 - Diagrama da rugosidade média, $R_a$ para os lados fosco e brilhoso para a amostra G em diferentes varreduras, L, do cantilever.	232
Figura 115 - Diagrama da rugosidade média, $R_a$ para os lados fosco e brilhoso para a amostra J em diferentes varreduras, L, do cantilever..	232
Figura 116 - Fibra no sentido vertical para a face brilho da amostra A de papel monolúcido.....	234
Figura 117 - Imagem da macrofibrila.....	235
Figura 118 - Imagens de topografia e erro de sinal sobre a superfície brilho da amostra A de papel <i>kraft</i> monolúcido.....	236
Figura 119 - Calibração da sensibilidade para a face brilho da amostra A de papel monolúcido.....	238
Figura 120 - Imagens e histogramas da força lateral para varredura de $25\mu\text{m} \times 25\mu\text{m}$ .....	240
Figura 121 - Imagens e histogramas da força lateral para varredura de $3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$ da amostra A de papel <i>kraft</i> monolúcido.....	243
Figura 122 - Imagens e histogramas da força lateral para as microfibrilas.....	245
Figura 123 - Imagens de força lateral obtida na ida do cantilever e <i>loop</i> de força lateral para varreduras de $25\mu\text{m} \times 25\mu\text{m}$ e $3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$ .....	247
Figura 124 - Contribuição das fibras e fibrilas de celulose na força lateral.....	250
Figura 125 - Fibras com diferentes sentidos da face brilho da amostra J de papel monolúcido.....	251
Figura 126 - Imagens de força lateral de $25\mu\text{m} \times 25\mu\text{m}$ e <i>loop</i> de força lateral para a fibra 1.....	253
Figura 127 - Imagens de força lateral de $25\mu\text{m} \times 25\mu\text{m}$ e <i>loop</i> de força lateral para as fibras 2 e 3.....	254
Figura 128 - Imagens de força lateral para fibra 1 e histogramas.....	255
Figura 129 - Imagens de topografia e força lateral na macrofibrila 1.	258
Figura 130 - Imagens de força lateral de $9\mu\text{m} \times 7\mu\text{m}$ e <i>loop</i> de força lateral e para a macrofibrila 1.....	259
Figura 131 - Imagens de força lateral de $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ e <i>loop</i> de força lateral para a macrofibrila 2.....	260

Figura 132 - Imagens de força lateral de $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ e <i>loop</i> de força lateral para a macrofibrila 3. ....	261
Figura 133 - Determinação da sensibilidade para a amostra de papel monolúcido A face brilho. ....	263
Figura 134 - Determinação da força de adesão. ....	264
Figura 135 - Sinal da força lateral referente à ida do cantilever para a face brilho da amostra A. ....	266
Figura 136 - Imagens de força lateral e histogramas para força normal igual a $5,16\text{ nN}$ aplicada à amostra A de papel monolúcido. ....	267
Figura 137 - Imagem de força lateral e <i>loop</i> de força lateral para $F_N = 5,16\text{ nN}$ . ....	268
Figura 138 - Imagem de força lateral e <i>loop</i> para $F_N = 27,93\text{ nN}$ . ....	269
Figura 139 - Relação entre a força lateral e normal para a amostra A de papel <i>kraft</i> monolúcido. ....	271
Figura 140 - Relação entre a força lateral e normal para a amostra F de papel monolúcido. ....	273
Figura 141 - Relação entre a força lateral e normal para a amostra G de papel monolúcido. ....	275
Figura 142 - Relação entre a força lateral e normal para a amostra J de papel monolúcido. ....	277
Figura 143 - Comparação entre os coeficientes de atrito em macro e nano escala. ....	279
Figura 144 - Contato entre água, formamida e diiodometano com as superfícies brilho da amostra J de papel monolúcido. ....	281
Figura 145 - Influência da molhabilidade nos coeficientes de atrito em nano e macroescala. ....	285
Figura 146 - Calibração da sensibilidade para a amostra GaN com a ponteira Fespw. ....	288
Figura 147 - Calibração da sensibilidade para a amostra GaN com a ponteira TESP. ....	289
Figura 148- Determinação do raio da extremidade da ponteira do cantilever Fespw. ....	290
Figura 149 - Determinação do raio da extremidade da ponteira do cantilever Tesp. ....	291
Figura 150 - Curva de força para indentação realizada com a ponteira Fespw sobre a face brilho da amostra A de papel monolúcido. ....	293
Figura 151 - Curva de força para indentação realizada com a ponteira Fespw sobre a face fosco da amostra A de papel monolúcido. ....	294
Figura 152 - Curva de força para indentação realizada com a ponteira Fespw sobre a face brilho da amostra J de papel monolúcido. ....	295

Figura 153 - Curva de força para indentação realizada com a ponteira Tesp sobre a face brilho da amostra F de papel monolúcido.....	297
Figura 154 - Curva de força para indentação realizada com a ponteira Tesp sobre a face fosco da amostra F de papel monolúcido. ....	298
Figura 155 - Força lateral em função da rugosidade média para amostra A.....	305
Figura 156 - Força lateral em função da rugosidade média para amostra F. ....	305
Figura 157- Força lateral em função da rugosidade média para amostra G.....	306
Figura 158 - Força lateral em função da rugosidade média para amostra J. ....	306
Figura 159 - Correlação entre o coeficiente de atrito nanométrico e rugosidade média. ....	308



## **LISTA DE QUADROS**

Quadro 1 - Tipos de papéis utilizados em embalagens leves e embrulhos. .....	70
Quadro 2 - Tipos de papéis utilizados em embalagens pesadas. ....	71



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Composição típica de materiais lignocelulósicos presentes no eucalipto e no pinus.....	52
Tabela 2- Rugosidade $rms$ obtida com o AFM no modo contato.....	141
Tabela 3 - Valores da drenabilidade das pastas das amostras de papéis. .....	155
Tabela 4 - Valores nominais do cantilever utilizado nos experimentos com o AFM no modo contato. ....	157
Tabela 5 - Diâmetro das estruturas de celulose.....	180
Tabela 6 - Valores da tensão superficial dos líquidos padrões.....	193
Tabela 7 - Valores nominais dos cantilevers.....	194
Tabela 8 - Espessura, gramatura e densidade das amostras de papel monolúcido.....	199
Tabela 9 - Espessura, gramatura e densidade das amostras de papel <i>kraft</i> apergaminhado. ....	200
Tabela 10 - Aspereza Bendtsen, permeância ( $L_p$ ) e brilho ( $B_{am}$ ) das amostras de papel <i>kraft</i> monolúcido. (continua) .....	200
Tabela 11 Aspereza Bendtsen, permeância ( $L_p$ ) e do brilho ( $B_{am}$ ) das amostras de papel <i>kraft</i> apergaminhado. (continua) .....	201
Tabela 12 - Medidas do ângulo e do coeficiente de atrito estático entre os lados com brilho, no sentido longitudinal, para as amostras de papel <i>kraft</i> monolúcido com intervalo de confiança de 95%. (continua) .....	203
Tabela 13 - Medidas do ângulo e do coeficiente de atrito estático entre os lados com brilho, no sentido longitudinal, para as amostras de papel <i>kraft</i> apergaminhado com intervalo de confiança de 95%. ....	203
Tabela 14 - Medidas do ângulo e do coeficiente de atrito estático entre os lados com brilho, no sentido transversal, para as amostras de papel <i>kraft</i> monolúcido, com intervalo de confiança de 95%. (continua) .....	203
Tabela 15 - Medidas do ângulo e do coeficiente de atrito estático entre os lados com brilho, no sentido transversal, para as amostras de papel <i>kraft</i> apergaminhado, com intervalo de confiança de 95%. ....	204
Tabela 16 - Medidas do ângulo e do coeficiente de atrito estático entre os lados brilho e fosco, no sentido longitudinal para as amostras de papel <i>kraft</i> monolúcido, com intervalo de confiança de 95%. ....	204

Tabela 17 - Medidas do ângulo e do coeficiente de atrito estático entre os lados com brilho e fosco, no sentido longitudinal, para as amostras de papel <i>kraft</i> apergaminhado, com intervalo de confiança de 95%.....	205
Tabela 18 - Medidas do ângulo e do coeficiente de atrito estático entre os lados com brilho e fosco, no sentido transversal, para as amostras o papel <i>kraft</i> monolúcido, com intervalo de confiança de 95%.....	205
Tabela 19 - Medidas do ângulo e do coeficiente de atrito estático entre os lados com brilho e fosco, no sentido transversal, para o papel <i>kraft</i> apergaminhado, com intervalo de confiança de 95%.....	206
Tabela 20 - Medidas do ângulo e do coeficiente de atrito estático entre os lados fosco, no sentido longitudinal, para as amostras de papel <i>kraft</i> monolúcido, com intervalo de confiança de 95%.....	206
Tabela 21 - Medidas do ângulo e do coeficiente de atrito estático entre os lados fosco, no sentido longitudinal, para as amostras de papel <i>kraft</i> apergaminhado, com intervalo de confiança de 95%.....	207
Tabela 22 - Medidas do ângulo e do coeficiente de atrito estático entre os lados fosco, no sentido transversal, para as amostras de papel <i>kraft</i> monolúcido, com intervalo de confiança de 95%.....	207
Tabela 23 - Medidas do ângulo e do coeficiente de atrito estático entre os lados fosco, no sentido transversal, para as amostras de papel <i>kraft</i> apergaminhado, com intervalo de confiança de 95%.....	207
Tabela 24 - Análise da diferença estatística entre médias do coeficiente de atrito estático, no sentido transversal, para as amostras de papel <i>kraft</i> monolúcido, com nível de significância igual a 95%.....	208
Tabela 25 - Análise da diferença estatística entre médias do coeficiente de atrito estático entre os sentidos longitudinal e transversal, para as amostras de papel <i>kraft</i> apergaminhado, com nível de significância igual a 95%.....	208
Tabela 26 - Medidas do cantilever CONTSCR-10.....	212
Tabela 27- Medidas da frequência de ressonância do cantilever CONTSCR-10.....	214
Tabela 28 - Constantes elásticas de deflexão e de torção do cantilever CONTSCR-10.....	216
Tabela 29 - Variação do valor médio do sinal de força lateral.....	219
Tabela 30 - Variação do valor médio da deflexão do cantilever.....	220
Tabela 31 - Razão $\Delta Z_c/\Delta U_L$ em função da $\text{tg}(\alpha)$ .....	220
Tabela 32 - Medidas da rugosidade média $R_a$ para as faces brilho e fosco em função do comprimento de varredura do cantilever para a amostra A.....	227

Tabela 33 - Medidas da rugosidade média Ra para as faces brilho e fosco em função do comprimento de varredura do cantilever para a amostra F.....	228
Tabela 34 - Medidas da rugosidade média Ra para as faces brilho e fosco em função do comprimento de varredura do cantilever para a amostra G.....	228
Tabela 35 - Medidas da rugosidade média Ra para as faces brilho e fosco em função do comprimento de varredura do cantilever para a amostra J.....	229
Tabela 36 - Análise da diferença estatística entre a rugosidade média nas faces brilho e fosco, para o papel <i>kraft</i> monolúcido, com nível de significância igual a 95%.....	229
Tabela 37 - Largura e altura média das macrofibrilas.....	236
Tabela 38 – Valor médio da força lateral para varredura de 25μ x 25μm.....	241
Tabela 39 - Valor médio da força lateral para varredura de 3μ x 3μm.....	244
Tabela 40 - Valor médio da força lateral para varredura de 0,50 μm x 0,75 μm.....	246
Tabela 41 - Contribuições das macrofibrilas nos valores da força lateral obtidos durante a varredura de ida e volta.....	248
Tabela 42 - Contribuições das microfibrilas na força lateral obtidos durante a varredura de ida e volta.....	249
Tabela 43 - Força lateral de pico média devido à orientação das fibras.....	257
Tabela 44 - Dimensões média das macrofibrilas.....	257
Tabela 45 - Contribuição média na força lateral medida na lateral das macrofibrilas em função da orientação.....	262
Tabela 46 - Medidas das sensitividades e adesão para as amostras de papel monolúcido.....	265
Tabela 47 - Análise da diferença estatística entre as sensitividades e forças de adesão para as faces brilho e fosco das amostras de papel <i>kraft</i> monolúcido, com nível de significância igual a 95%.....	265
Tabela 48 - Força lateral em função da força normal para a face brilho da amostra A de papel monolúcido.....	270
Tabela 49 - Força lateral em função da força normal para a face fosco da amostra A de papel monolúcido.....	270
Tabela 50 - Força lateral em função da força normal para a face brilho da amostra F de papel monolúcido.....	272
Tabela 51 - Força lateral em função da força normal para a face fosco da amostra F de papel monolúcido.....	272

Tabela 52 - Força lateral em função da força normal para a face brilho da amostra G de papel monolúcido. ....	274
Tabela 53 - Força lateral em função da força normal para a face fosco da amostra G de papel monolúcido. ....	274
Tabela 54 - Força lateral em função da força normal para a face brilho da amostra J de papel <i>kraft</i> monolúcido. ....	276
Tabela 55 - Força lateral em função da força normal para a face fosco da amostra J de papel monolúcido. ....	276
Tabela 56 - Análise da diferença estatística entre os coeficientes de atrito em escala nanométrica para as faces brilho e fosco das amostras de papel <i>kraft</i> monolúcido, com nível de significância igual a 95%. ....	278
Tabela 57 - Medidas dos ângulos de contato para as amostras de papel monolúcido. ....	283
Tabela 58 - Energias de superfície das faces brilho e fosco das amostras de papel monolúcido. ....	284
Tabela 59 - Medidas do ângulo de contato para as amostras de papel <i>kraft</i> apergaminhado. ....	286
Tabela 60 - Energias de superfície das faces brilho e fosco das amostras de papel <i>kraft</i> apergaminhado. ....	287
Tabela 61 - Análise da diferença estatística entre as medidas, da energia livre de superfície para as faces brilho e fosco das amostras de papel <i>kraft</i> monolúcido e apergaminhado, com nível de significância igual a 95%. ....	287
Tabela 62 - Módulo de Young obtidos com a ponteira Fespw. ....	296
Tabela 63 - Módulo de Young médio obtidos com a ponteira Tesp. ....	299
Tabela 64 - Análise da diferença estatística entre as medidas, realizadas com as ponteiras Fespw e Tesp, do módulo de Young para as faces brilho e fosco das amostras de papel <i>kraft</i> monolúcido, com nível de significância igual a 95%. ....	300
Tabela 65 - Rugosidade e força lateral média para a face brilho da amostra A. ....	301
Tabela 66 - Rugosidade e força lateral média para a face fosco da amostra A. ....	301
Tabela 67 - Rugosidade e força lateral média para a face brilho da amostra F. ....	302
Tabela 68 - Rugosidade e força lateral média para a face fosco da amostra F. ....	302
Tabela 69 - Rugosidade e força lateral média para a face brilho da amostra G. ....	302
Tabela 70 - Rugosidade e força lateral média para a face fosco da amostra G. ....	303

Tabela 71 - Rugosidade e força lateral média para a face brilho da amostra J.....	303
Tabela 72 - Rugosidade e força lateral média para a face fosco da amostra J.....	303
Tabela 73 - Análise da diferença estatística entre a força lateral média nas faces brilho e fosco, para o papel <i>kraft</i> monolúcido, com nível de significância igual a 95%. ....	304
Tabela 74 - Dados experimentais da rugosidade média e do coeficiente de atrito nanométrico.....	307



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM - microscópio de força atômica

$i_{brilho}$  e  $i_{fosco}$  - faces brilho e fosco das amostras

$i = A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, L, M, N, O, P$

$rms$  - raiz quadrática média

FFM - microscópio de força de atrito

MFM - microscópio de força magnética

SFA – aparelho de força de superfície

TAPPI - Technical Association of the Pulp and Paper Industry

$NaOH$  - hidróxido de sódio

$Na_2S$  - sulfeto de sódio

CrN – nitreto de cromo

ISO – International Organization for Standardization

PPS - Parker Print-Surf

STM - microscópio de varredura de tunelamento

QCM – microbalança de quartzo

JKR – Modelo de Johnson, Kendall e Robert

DMT - Modelo de Derjaguin, Muller e Toporov

FK – Modelo de Frenkel-Kontorova

LJ – Modelo de Lennard-Jones

OWRK - Teoria Owens, Wendt, Rabel e Kaelbe

GaN – nitreto de gálio



## LISTA DE SÍMBOLOS

- $g_{mt}$  – gramatura da amostra de papel  
 $m_{am}$  – massa da amostra de papel  
 $A_{sm}$  – área padrão de cada amostra de papel  
 $\rho_{am}$  – densidade da amostra de papel  
 $e_{am}$  – espessura da amostra de papel  
 $Q_{ar}$  – fluxo de ar através dos poros do papel  
 $k_p$  – permeabilidade específica do papel  
 $A_{tf}$  – área da secção transversal ao fluxo  
 $\eta_{fl}$  – viscosidade do fluido  
 $\Delta P$  – variação de pressão  
 $\varepsilon$  – porosidade  
 $\beta$  – tortuosidade  
 $r$  – raio  
 $F_F$  – força de atrito segundo o modelo de Amonton  
 $F_M$  – força motriz  
 $F_N$  – força normal  
 $F_{cN}$  – força de carga  
 $P$  – força peso  
 $\mu$  – coeficiente de atrito  
 $F_S$  – força de adesão por unidade de área  
 $S_{cont}$  – área efetiva de contato entre superfícies  
 $E_t$  – energia total do processo  
 $\Delta E_c$  – variação da energia cinética  
 $E_a$  – energia dissipada pelo atrito  
 $E_p$  – energia potencial  
 $F_n$  – força normal de contato  
 $F_t$  – força resultante tangencial  
 $A_a$  – área de contato aparente entre as superfícies  
 $\tau_i$  – tensão de cisalhamento de determinado contato  
 $A_r$  – área de contato real devido às rugosidades em interação  
 $p_r$  – pressão de contato real  
 $\mu_s$  – coeficiente de atrito estático  
 $\mu_k$  – coeficiente de atrito cinético  
 $\theta_s$  – ângulo mínimo do plano inclinado  
 $F_{fio}$  – força média de tração no fio  
 $R_t$  – rugosidade de pico a pico

$R_z$  - média aritmética da diferença entre os cinco picos e vales de maiores valores de rugosidade

$R_{a(PPS)}$  - rugosidade média através do método PPS

$P_i$  - maiores valores de pico das alturas do sinal da rugosidade

$V_i$  - maiores valores de pico dos vales do sinal da rugosidade

$R_a$  - rugosidade média

$L$  - comprimento de varredura do cantilever

$z$  - valores de altura das imagens topográficas obtidas com o AFM

$R_q$  - raiz quadrática média da rugosidade

$x$  - eixo horizontal de referência

$\eta_{ar}$  - viscosidade do ar em condições ambientes

$b$  - largura da medição

$q_v$  - fluxo de ar

$l$  - comprimento médio da região de medição

$I$  - intensidade do feixe de laser incidente nos fotodetectores do AFM

$F_m$  - força de deflexão

$Z_c$  - deflexão vertical do cantilever

$k_c$  - constante elástica do cantilever devido à deflexão

$D$  - distância de separação entre a amostra e a ponteira do AFM

$Z_p$  - corresponde a posição vertical do transdutor piezoelétrico

$E$  - módulo de Young do material do cantilever

$w$  - largura do cantilever

$L_c$  - comprimento do cantilever

$t_c$  - espessura do cantilever

$d$  - distância do cantilever ao fotodetector

$\Delta_{PSD}$  - deslocamento do laser sobre o fotodetector

$I_c$  - momento de inércia do cantilever em relação ao eixo de simetria

$Z_p$  - altura do transdutor piezoelétrico

$I_{PSD}$  - corrente no fotodetector

$S$  - sensibilidade

$\delta_s$  - deformação da superfície

$r_p$  - raio da ponteira do cantilever

$\nu$  - coeficiente de Poisson

$\nu_o$  - frequência de ressonância do cantilever

$\gamma_D$  - constante de amortecimento

$m^*$  - massa efetiva do cantilever

$\rho_c$  - densidade do material que constitui o cantilever

$m_c$  - massa do cantilever

$m_t$  - massa da ponteira

$\vec{F}_{topo}$  - contribuição da topografia na força lateral  
 $\vec{F}_A$  - força atrativa entre a ponteira e a superfície  
 $\vec{F}_L$  - força externa aplicada  
 $\delta$  - inclinação local da superfície  
 $F_{at}$  - força de atrito  
 $F_{atL}$  - força de atrito local  
 $F_{NL}$  - força normal local  
 $\theta$  - ângulo de inclinação da superfície  
 $\omega$  - frequência de oscilação  
 $Q$  - fator de qualidade  
 $Z_o$  - amplitude  
 $\varphi_f$  - ângulo de fase  
 $\mu_m$  - coeficiente de atrito médio  
 $\tau_s$  - constante de tempo  
 $\delta\omega$  - diferença entre a frequência da micro balança de quartzo com átomos depositados e sem o depósito de átomos.  
 $m_{at}$  - massa total dos átomos depositados na QCM  
 $f$  - força de atrito medida no SFA  
 $n_m$  - número de medidas  
 $R_1, R_2$  - raios das partículas em contato no modelo de Hertz  
 $E^*$  - módulo de elasticidade efetivo  
 $P_m$  - pressão máxima  
 $h$  - deslocamento do indentador no modelo de Oliver-Pharr  
 $\chi$  - constante do modelo de Oliver- Pharr  
 $m$  - fator de geometria da ponteira no modelo de Oliver-Pharr  
 $S_m$  - dureza do material  
 $A_p$  - área projetada  
 $W$  - trabalho  
 $\gamma_s$  - energia livre de superfície do sólido  
 $F_{adh}$  - força de adesão  
 $V_{AS}$  - potencial periódico no modelo de Prandtl-Tomlinson unidimensional  
 $U_o$  - amplitude do potencial periódico  
 $a_r$  - parâmetro de rede no modelo de Prandtl-Tomlinson unidimensional  
 $V_{el}$  - potencial elástico de interação no modelo de Prandtl-Tomlinson unidimensional  
 $K$  - constante elástica  
 $v_s$  - velocidade no modelo de Prandtl-Tomlinson  
 $E_{cc}, E_{pc}$  - energias cinética e potencial no modelo FK

$\mathcal{H}$  - hamiltoniano

$U_{sub}$ ,  $U_{int}$  – potenciais no modelo FK

$\varepsilon_s$  – amplitude no modelo FK

$a_s$  – período no modelo FK

$\Omega_{FK}$  – relação entre distância linear entre duas partículas e o período no modelo FK

$\phi_n$  – fase no modelo FK

$V_{LJ}$  - potencial de LJ,

$A_{LJ}$  e  $B_{LJ}$  - constantes positivas do potencial de LJ

$r_{LJ}$  - distância entre átomos no potencial de LJ

$u_o$  - deslocamento de equilíbrio no potencial de LJ

$h_n$  - altura do menisco no modelo DMT

$\omega_{ex}$ ,  $l_{ex}$  - frequência e amplitude da excitação externa no potencial de LJ

$\gamma_{SV}$ ,  $\gamma_{SL}$  e  $\gamma_{LV}$  – energias interfaciais entre as fases sólido-vapor, sólido-líquido e líquido-vapor

$\gamma_{sup}$  - energia de superfície

$\Delta G$  – energia livre de Gibbs

$\theta_c$  – ângulo de contato

$\gamma_L$  e  $\gamma_S$  - tensões de superfície das fases líquida e sólida

$W_{ad}$  – trabalho da adesão

$F_{Hmáx}$  – Força horizontal máxima

$\gamma_S^{LW}$  e  $\gamma_S^{AB}$  - componentes da energia de superfície dispersivo e polar ácido base

$F_0$  – força inicial adesiva

$N$  – força normal

$K^*$  - módulo de elasticidade efetivo

$\sigma_p$  - erro padrão de uma medida

$\sigma$  – desvio padrão

$\sigma_m$  - desvio padrão da média

$\sigma_r$  - erro residual

$L_r$  - limite de erro residual

$\sigma_w$  - incerteza de uma grandeza calculada

$n_m$  - número de medidas realizadas

$h_p$  - altura da ponteira do AFM

$h_{pc}$  – distância do eixo de simetria à extremidade da ponteira do cantilever

$\vec{F}_{lever}$  – vetor força elástica devido à deflexão do cantilever

$\vec{F}_{inter}$  – vetor força de interação entre a ponteira e a amostra

$\vec{F}_{ad}$  – vetor força de adesão

$\psi$  – torção do cantilever

$\Delta z$  – diferença entre os valores médios da deflexão do cantilever obtidos durante a ida e volta do cantilever

$\Delta U_L$  – diferença entre o valor médio do sinal da força lateral obtido durante a ida e a volta do cantilver

$t_s$  – teste t pareado

$\bar{d}$  – diferença média para o conjunto de pares de dados experimentais

$\overline{S_d}$  – desvio das diferenças observadas

$M_y$  e  $I_y$  – momento de deflexão e de inércia de área em relação ao eixo y

$F_{set}$  – força relacionada ao *set-point* do AFM

$k_N$  – constante elástica do cantilever de deflexão

$t$  – espessura do cantilever

$B_{pc}$  – largura da base do cantilever

$P$  – constante de calibração do fotodetector do AFM

$S_{FL}$  – sinal da força lateral

$F_L$  – força lateral

$L_j$  e  $h_j$  – largura e altura para as espécies j, sendo j= fibra, microfibrila e microfibrila de celulose.

$S_{AB}$  – sensibilidade vertical da interação da extremidade da ponteira do AFM e a amostra

$\Delta V$  – diferença de potencial elétrico

$x_i, \sigma_{x_i}^2$  e  $y_i, \sigma_{y_i}^2$  – medidas e as incertezas da força normal e lateral média.

$E_{ef}$  – módulo de Young efetivo

$K_{\phi N}$  – constante elástica de torção devido à ação da força normal

$K_{\phi z}$  – constante elástica de torção devido à ação da força na direção z

$K_{\phi Y}$  – constante elástica de torção devido à ação da força na direção y

$L_p$  – permeância

$B_{am}$  – brilho das faces das amostras de papel *kraft*



## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>45</b>
<b>1.1.1</b>	<b>Objetivo Geral</b> .....	<b>48</b>
<b>1.1.2</b>	<b>Objetivos Específicos</b> .....	<b>48</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>51</b>
<b>2.1</b>	<b>PAPEL UTILIZADO EM EMBALAGENS</b> .....	<b>51</b>
<b>2.1.1</b>	<b>Matéria-prima e composição dos materiais lignocelulósicos utilizados no processo de fabricação da celulose e papel</b> .....	<b>51</b>
2.1.1.1	Celulose.....	52
2.1.1.2	Lignina .....	54
<b>2.1.2</b>	<b>Principais processos de produção da pasta celulósica</b> .....	<b>55</b>
2.1.2.1	Pasta mecânica .....	55
2.1.2.2	Processo químico <i>kraft</i> .....	56
<b>2.1.3</b>	<b>Processo de produção do papel</b> .....	<b>58</b>
2.1.3.1	Formação da pasta.....	58
2.1.3.2	Refino.....	58
2.1.3.3	Formação da folha.....	60
2.1.3.4	Prensagem .....	60
2.1.3.5	Secagem .....	61
2.1.3.6	Calandragem .....	61
<b>2.2</b>	<b>PROPRIEDADES DO PAPEL</b> .....	<b>63</b>
<b>2.2.1</b>	<b>Gramatura</b> .....	<b>64</b>
<b>2.2.2</b>	<b>Espessura</b> .....	<b>64</b>
<b>2.2.3</b>	<b>Densidade</b> .....	<b>64</b>
<b>2.2.4</b>	<b>Lisura</b> .....	<b>65</b>
<b>2.2.5</b>	<b>Permeância</b> .....	<b>65</b>
<b>2.2.6</b>	<b>Brilho</b> .....	<b>66</b>
<b>2.2.7</b>	<b>Alvura</b> .....	<b>67</b>
<b>2.2.8</b>	<b>Opacidade</b> .....	<b>68</b>
<b>2.2.9</b>	<b>Coefficiente de atrito estático</b> .....	<b>68</b>
<b>2.3</b>	<b>TIPOS DE PAPÉIS UTILIZADOS EM EMBALAGENS</b> .....	<b>69</b>
<b>2.4</b>	<b>LEIS MACROSCÓPICAS DO ATRITO</b> .....	<b>72</b>
<b>2.4.1</b>	<b>Lei de Amonton</b> .....	<b>72</b>
<b>2.4.2</b>	<b>Lei de Coulomb</b> .....	<b>74</b>
<b>2.5</b>	<b>TÉCNICAS E INSTRUMENTOS PARA A DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE ATRITO EM MACROESCALA</b> .....	<b>77</b>
<b>2.5.1</b>	<b>Método do plano inclinado</b> .....	<b>78</b>
<b>2.5.2</b>	<b>Método do plano horizontal</b> .....	<b>79</b>
<b>2.5.3</b>	<b>Método pino sobre disco</b> .....	<b>80</b>
<b>2.6</b>	<b>RUGOSIDADE BIDIMENSIONAL</b> .....	<b>81</b>

2.6.1	<b>Parâmetros estatísticos da rugosidade.....</b>	<b>82</b>
2.7	<b>MÉTODOS CLÁSSICOS NA DETERMINAÇÃO DAS MACRORRUGOSIDADES .....</b>	<b>84</b>
2.7.1	<b>Método Bendtsen .....</b>	<b>84</b>
2.7.2	<b>Método Parker Print-Surf .....</b>	<b>85</b>
2.7.3	<b>Perfilometria mecânica de contato.....</b>	<b>86</b>
2.8	<b>MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA .....</b>	<b>87</b>
2.8.1	<b>Estrutura e funcionamento do AFM.....</b>	<b>88</b>
2.8.2	<b>Modos de operação do AFM.....</b>	<b>89</b>
2.8.3	<b>Técnicas de medidas com o AFM.....</b>	<b>95</b>
2.8.3.1	Medida da rugosidade da superfície.....	95
2.8.3.2	Medida da força de atrito .....	98
2.8.4	<b>Relação entre a deflexão do cantilever e o sinal óptico ....</b>	<b>102</b>
2.8.5	<b>Propriedades mecânicas do cantilever.....</b>	<b>107</b>
2.8.5.1	Modelo do cantilever .....	108
2.8.6	<b>Influência da topografia nas imagens de força lateral ....</b>	<b>109</b>
2.8.6.1	Relação entre os mapas de rugosidade e a força de atrito em escala nanométrica.....	113
2.9	<b>MICRO BALANÇA DE CRISTAL DE QUARTZO .....</b>	<b>117</b>
2.10	<b>APARELHO DE FORÇA DE SUPERFÍCIE.....</b>	<b>118</b>
2.11	<b>ÁREA DE CONTATO REAL .....</b>	<b>120</b>
2.11.1	<b>Modelo de Hertz .....</b>	<b>121</b>
2.11.2	<b>Modelo de Oliver-Pharr.....</b>	<b>123</b>
2.11.3	<b>Modelo de Johnson, Kendall e Robert.....</b>	<b>125</b>
2.11.4	<b>Modelo de Derjaguin, Muller e Toporov.....</b>	<b>127</b>
2.12	<b>MODELOS DE ATRITO EM ESCALA MICRO E NANOMÉTRICA .....</b>	<b>128</b>
2.12.1	<b>Modelo de Prandtl-Tomlinson.....</b>	<b>128</b>
2.12.2	<b>Modelo de Frenkel-Kontorova .....</b>	<b>131</b>
2.12.3	<b>Modelo de Lennard-Jones.....</b>	<b>133</b>
2.13	<b>ÂNGULO DE CONTATO.....</b>	<b>135</b>
2.13.1	<b>Teoria Owens, Wendt, Rabel e Kaelbe na Determinação da Energia de Superfície.....</b>	<b>136</b>
2.14	<b>ESTUDOS REFERENTES AO ATRITO, RUGOSIDADE SUPERFICIAL, ESTRUTURAS CELULÓSICAS E MÓDULO DE ELASTICIDADE.....</b>	<b>137</b>
3	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>155</b>
3.1	<b>CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS EM NÍVEL INDUSTRIAL.....</b>	<b>158</b>
3.1.1	<b>Determinação do coeficiente de atrito estático.....</b>	<b>159</b>

3.2	ANÁLISE DAS AMOSTRAS DE PAPEL MONOLÚCIDO EM NÍVEL NANOSCÓPICO .....	163
3.2.1	Conversão do Sinal de força lateral em volts para nanoNewton .....	163
3.2.1.1	Caracterização do cantilever CONTSCR-10.....	163
3.2.1.2	Calibração dos fotodetectores do AFM.....	172
3.2.2	Caracterização da topografia e morfologia das amostras de papel <i>kraft</i> monolúcido.....	177
3.2.3	Influência das fibras e fibrilas de celulose presentes em papel <i>kraft</i> no atrito em escala nanométrica .....	186
3.2.3.1	Influência da orientação das estruturas celulósicas na força lateral.....	188
3.2.4	Relação entre a força lateral e a normal a nível nanoscópico nas amostras de papel <i>kraft</i> monolúcido .....	189
3.2.4.1	Medidas de energia livre de superfície.....	191
3.2.4.2	Medidas do módulo de Young .....	193
3.2.5	Estudo da relação das medidas de força lateral e coeficiente de atrito nanométrico com a rugosidade média.....	197
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	199
4.1	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS EM NÍVEL INDUSTRIAL.....	199
4.1.1	Determinação do coeficiente de atrito estático pelo método do plano inclinado .....	202
4.2	RESULTADOS EM NÍVEL NANOSCÓPICO A PARTIR DO AFM.....	211
4.2.1	Conversão do sinal de força lateral em volts para nanoNewton .....	212
4.2.1.1	Caracterização do cantilever CONTSCR-10 .....	212
4.2.1.2	Calibração dos fotodetectores do AFM.....	216
4.2.3	CARACTERIZAÇÃO DA TOPOGRAFIA E MORFOLOGIA DAS ESTRUTURAS CELULÓSICAS PRESENTES EM AMOSTRAS DE PAPEL <i>KRAFT</i> MONOLÚCIDO.....	221
4.2.3.1	CARACTERIZAÇÃO DA TOPOGRAFIA DAS ESTRUTURAS CELULÓSICAS PRESENTES NAS AMOSTRAS DE PAPEL <i>KRAFT</i> MONOLÚCIDO .....	222
4.2.3.2	CARACTERIZAÇÃO DA MORFOLOGIA DAS AMOSTRAS DE PAPEL MONOLÚCIDO .....	233
4.2.4	Influência das fibras e fibrilas de celulose presentes em papel <i>kraft</i> monolúcido no atrito em escala nanométrica .....	238

4.2.4.1	INFLUÊNCIA DA ORIENTAÇÃO DAS ESTRUTURAS CELULÓSICAS NA FORÇA LATERAL. ....	251
4.2.5	RELAÇÃO ENTRE A FORÇA LATERAL E A FORÇA NORMAL .....	263
4.2.5.1	MEDIDAS DE ENERGIA LIVRE DE SUPERFÍCIE .....	280
4.2.5.2	MEDIDAS DO MÓDULO DE ELASTICIDADE .....	288
4.2.6	Estudo da relação das medidas de força lateral e o coeficiente de atrito nanométrico com a rugosidade média .....	301
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	309
	REFERÊNCIAS.....	315

# 1 INTRODUÇÃO

O estudo das forças de atrito denomina-se tribologia, a qual representa grande importância no desenvolvimento de novos materiais que possam oferecer um coeficiente de atrito adequado em determinada aplicação.

Em nível macroscópico, o atrito classifica-se em cinético e estático, onde o primeiro refere-se à força mecânica de deslizamento ou de rolamento que resiste ao movimento, enquanto o segundo relaciona-se à força mínima que deve ser vencida para que haja movimento relativo entre dois corpos inicialmente em repouso.

O desenvolvimento de técnicas e equipamentos para quantificar o fenômeno do atrito em relação às forças normais, laterais e desgastes entre superfícies, levou à compreensão mais precisa e detalhada do fenômeno, estimulando pesquisadores a interpretar e analisar os resultados experimentais obtidos.

Na mecânica clássica, os experimentos que fazem uso do plano inclinado ou da mesa horizontal podem fornecer o coeficiente de atrito estático entre duas superfícies em contato mas, por outro lado, os mesmos não revelam as causas intrínsecas do fenômeno estudado.

Segundo Butt, Graf e Kappl (2003), o desenvolvimento de novos experimentos e métodos, tais como os instrumentos de forças de superfície e o microscópio de força atômica (AFM), possibilitou estudar o atrito e a lubrificação em nível molecular.

O atrito proveniente de complexas interações intermoleculares e superficiais exerce forte influência sobre os processos de fabricação e uso do papel como, por exemplo, no movimento de folhas em máquinas industriais e no empilhamento de caixas de embalagem de papel. Na indústria de alimentos, um baixo coeficiente de atrito existente entre a embalagem e as mãos de um robô pode provocar o escorregamento e, conseqüentemente, à perda do produto empacotado. Segundo Biermann (1996), o coeficiente de atrito estático em embalagens deve apresentar um valor suficiente para evitar o deslizamento das mesmas durante o transporte e empilhamento.

A maioria dos papéis utilizados em embalagens no mundo é obtida através do processo de polpação *kraft*, apresentando como principal característica uma elevada resistência mecânica. (GULLICHSEN et al., 1999).

Pode-se definir o papel como uma rede bidimensional formada por fibras de celulose distribuídas aleatoriamente, onde suas

propriedades físicas dependem da estrutura das fibras e do arranjo da rede. (ALAVA; NISKANEN, 2006).

As fibras são compostas, principalmente, de diferentes estruturas celulósicas como as macrofibrilas, microfibrilas e fibrilas elementares, as quais tem-se estudado profundamente através de microscópios de alta resolução. (CHINGA-CARRASCO; YU; DISERUD, 2011).

Fibrilas elementares constituem-se de moléculas de celulose, as quais agregam-se na forma de microfibrilas, as quais compõem as macrofibrilas (MEIER, 1962; CHINGA-CARRASCO, 2011), onde a complexa geometria destas estruturas dificulta a realização de estudos experimentais.

A possibilidade de visualizar fibras individuais e, ao mesmo tempo, medir suas propriedades físicas como o atrito e a rugosidade superficial, através de equipamentos industriais com ponteiras em escala nanométrica, aparece como vantagem em relação às técnicas convencionais, onde a interação causada por várias fibras influenciam diretamente nas informações das medidas. (TAPPI, 2013b; TAPPI 1996). Neste sentido, o microscópio de força atômica (AFM) apresenta-se como um instrumento ideal para investigar e medir as propriedades das fibras. (ZHANG et al., 2010; BASTIDAS et al., 2005).

A versatilidade do AFM permite operá-lo em várias funções, obtendo-se imagens de topografia de uma superfície com elevada resolução, mapas de força lateral e normal devido ao contato entre a ponteira, com dimensões nanométricas, e a superfície, denominado de microscópio de força de atrito (FFM).

Com o AFM no modo contato, podem-se obter simultaneamente imagens referentes ao sinal da força lateral e de topografia de determinada região da superfície a ser analisada. A imagem de topografia obtida fornece informações referentes à distribuição espacial das alturas onde, a partir de tratamento estatístico, obtém-se a rugosidade média superficial, permitindo, desta forma, avaliar em nível nanoscópico os efeitos dos tratamentos de superfície realizados em papéis para aumentar o brilho, bem como características de printabilidade. (YASUMURA, 2012). Além da rugosidade superficial, o AFM tem-se mostrado como um importante instrumento para fornecer informações topográficas das estruturas celulósicas, através das medidas da largura e altura média de fibras, macrofibrilas, microfibrilas e fibrilas elementares (HANLEY et al., 1992; TONOLI, 2009), bem como na observação direta da polpa e de componentes do papel como as moléculas de lignina e hemiceluloses. (SIMOLA-GUSTAFSSON;

HORTLING; PELTONEN, 2001); SCHMIED et al., 2012; GUSTAFSSON; CIOVICA; PELTONEN, 2003); YAN et al., 2004).

Tem-se aplicado o AFM para estudar a fricção entre pequenas esferas de celulose, modelos de superfícies celulósicas e, mais recentemente, no estudo do atrito entre uma ponteira de silício e filmes de celulose. (RUTLAND et al., 1997; ZAUSCHER; KLINGENBERG, 2001; BOGDANOVIC; TIBERG; RUTLAND, 2001; STIERNSTEDT et al., 2006; LI; ROJAS; HINESTROZA, 2012). Embora estas superfícies sejam relativamente planas, as mesmas apresentam características superficiais diferenciadas em função do tipo de fibra utilizado e do processo de fabricação, onde a medida do atrito entre as fibras, entre os conjuntos de fibras ou até mesmo entre as fibras e as peças de máquinas apresentam grande importância em nível de ciência básica e industrial. Neste sentido, ponteiros modificados do AFM têm sido aplicadas para estudar o contato e as forças de atrito interfibras (MIZUNO et al., 2006). Nestes estudos, uma fibra é acoplada à extremidade da ponteira do microscópio, a qual movimentada-se sobre fibras presentes na superfície da amostra, onde os resultados demonstram que o atrito entre estas estruturas celulósicas é influenciado pelas microrrugosidades e a orientação relativa entre as mesmas, as quais levam a uma extensa linha de contato lateral, quando dispostas paralelamente, ou a um ponto de contato quando orientadas perpendicularmente. (MIZUNO; LUENGO; RUTLAND 2013; HUANG; LI; KULACHENKO; 2009).

Em nível macroscópico, observa-se experimentalmente que o atrito entre superfícies de papel mais lisas, isto é, com menor rugosidade, apresentam maior coeficiente de atrito em relação a superfícies mais rugosas em contato. No entanto, a compreensão fenomenológica do atrito determina-se a partir da análise em escalas menores, como no caso da ponteira do AFM com a superfície. Neste caso, através do AFM, no modo contato, pode-se obter informações referentes ao comportamento da força de atrito em relação à variação da força normal, o coeficiente de atrito e a rugosidade superficial em escala nanométrica.

A não homogeneidade do papel dificulta a análise experimental, a nível nanoscópico, referente à identificação de estruturas morfológicas elementares, tais como fibras, microfibrilas e microfibrilas de celulose, e no efeito destas no atrito, onde não se encontram estudos na literatura. Em Yasumura (2012), relata-se que a técnica AFM apresenta-se como um bom instrumento para papéis que possuem alguma cobertura

superficial, isto é, quando apresentam uma pequena variação de altura topográfica.

A investigação dos mecanismos de atrito em escala nanométrica e a determinação do módulo de elasticidade, em amostras de papel *kraft* monolúcido, permitem identificar as contribuições das estruturas celulósicas na força lateral, bem como avaliar se há diferença significativa no módulo de Young das faces brilho e fosco do papel monolúcido, devido ao tratamento de superfície realizado através do cilindro monolúcido no processo de fabricação do papel. Desta forma, pretende-se com este trabalho estudar o atrito entre papéis *kraft* monolúcido e apergaminhado em nível macroscópico, bem como analisar, a partir da técnica AFM, a contribuição das estruturas celulósicas na fricção em papéis *kraft* monolúcidos utilizados em embalagens, usando uma ponteira de silício do AFM, com uma alta razão de aspecto e raio de curvatura de tamanho nanométrico, levando a um ponto de contato no topo das fibras, macrofibrilas e microfibrilas de celulose, e para um tipo de contato extenso na lateral das fibras. Pretende-se, através dos resultados obtidos neste trabalho, confirmar as hipóteses apontadas em Garoff (2002) e Fellers, Bäckström e Htun (2003) da possível relação da rugosidade superficial com a força lateral e o coeficiente de atrito, bem como comparar qualitativamente os resultados obtidos em nível macroscópico e nanoscópico do atrito em papéis *kraft* utilizados em embalagens.

## 1.1 OBJETIVOS

Para que seja possível a elaboração deste trabalho, são descritos os objetivos geral e específicos.

### 1.1.1 Objetivo Geral

Identificar em nível nanoscópico a contribuição das fibras e fibrilas na força de atrito, a partir das medidas realizadas com a ponteira de silício do AFM no modo contato, em amostras de papel *kraft* monolúcido utilizadas em embalagens.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

✓ Realizar medidas de aspereza Bendtsen, brilho, espessura, gramatura, densidade e permeância para a caracterização das amostras de papel *kraft* monolúcido e apergaminhado;

- ✓ Aplicar a norma TAPPI (1995) para determinar o coeficiente de atrito estático, através do método do plano inclinado, entre papéis utilizados em embalagens;
- ✓ Comparar as medidas dos coeficientes de atrito estático obtidas entre as faces brilho-brilho e fosco-fosco, para as amostras de papel *kraft* monolúcido;
- ✓ Caracterizar a topografia e morfologia das estruturas celulósicas presentes nas amostras de papel *kraft* monolúcido, a partir do AFM utilizado no modo contato;
- ✓ Analisar a influência da topografia e orientação das estruturas celulósicas na força lateral;
- ✓ Determinar experimentalmente a relação entre a força lateral e normal, em nível nanoscópico, das faces brilho e fosco das amostras de papel *kraft* monolúcido;
- ✓ Comparar qualitativamente os coeficientes de atrito obtidos para as amostras de papel *kraft* monolúcido em nível macroscópico e com o AFM;
- ✓ Analisar a influência da molhabilidade no coeficiente de atrito obtidos nas escalas macroscópica e nanoscópica.
- ✓ Identificar a relação entre o coeficiente de atrito nanoscópico e o módulo de elasticidade;
- ✓ Comparar as medidas de energia de superfície e módulo de elasticidade pertencentes às faces brilho e fosco das amostras de papel monolúcido;
- ✓ Identificar a relação entre a força lateral e a rugosidade superficial;
- ✓ Identificar a relação entre o coeficiente de atrito nanoscópico e a rugosidade superficial.

O presente trabalho encontra-se estruturado em cinco capítulos, onde no Capítulo II é realizada a revisão bibliográfica referente ao tema de pesquisa, no Capítulo III são apresentados os materiais e métodos utilizados no desenvolvimento deste trabalho, no Capítulo IV são descritos os resultados e discussões e no Capítulo V são destacadas as conclusões obtidas neste trabalho, bem como são apresentadas sugestões para trabalhos futuros.



## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Nesta seção será apresentada um estudo referente ao processo de fabricação e das principais propriedades do papel utilizados em embalagens, o atrito em nível macro e nanoscópico, as principais técnicas utilizadas na determinação do atrito e da rugosidade superficial, bem como a técnica e aplicações da microscopia de força atômica (AFM) na análise das interações entre superfícies.

### **2.1 PAPEL UTILIZADO EM EMBALAGENS**

Desde a invenção do papel, em torno de 105 d.C., a aplicação do mesmo tem-se diversificado cada vez mais em nosso cotidiano, sendo aplicado à escrita, impressão, higienização, embalagens e etc., sendo que em cada aplicação o papel deve apresentar características específicas desejáveis, as quais encontram-se dependentes do processo de fabricação da celulose e do papel.

Pode-se considerar o papel como uma rede bidimensional formada por fibras de celulose distribuídas aleatoriamente, onde as propriedades físicas encontram-se dependentes da estrutura das fibras e do arranjo da rede. (ALAVA; NISKANEN, 2006).

De acordo com Robert (2007), a formação do papel ocorre devido ao processo de prensagem de fibras celulósicas entrelaçadas, onde a resistência mecânica depende da resistência de cada fibra, da disposição geométrica das mesmas, da interação entre as fibras e destas com o meio externo.

As características específicas do papel variam muito de acordo com sua aplicação, mas independente do tipo de papel considera-se o mesmo como não homogêneo, constituído de elementos homogêneos como as fibras e fibrilas, agentes de preenchimento e poros com ar. (TILLMANN, 2006).

Desta forma, a compreensão do processo de obtenção e processamento da celulose e do papel torna-se relevante para se identificar as características dos papéis utilizados em embalagens.

#### **2.1.1 Matéria-prima e composição dos materiais lignocelulósicos utilizados no processo de fabricação da celulose e papel**

Historicamente tem-se que vários materiais, tais como o papiro, o linho, as palhas de gramíneas e as fibras de algodão foram utilizados na

fabricação do papel, sendo que a relação reserva-demanda culminou no desuso dos mesmos. (FOELKEL, 1975).

Segundo Castro (2009), os materiais lignocelulósicos referem-se às matrizes complexas de materiais fibrosos, compostas de celulose, um polímero rígido de glicose, hemiceluloses, pectinas e outras gomas, onde adicionada à matriz tem-se impregnada a lignina.

Em termos de composição da parede celular dos materiais lignocelulósicos encontram-se a celulose, a hemicelulose e a lignina, onde na Tabela 1, tem-se representada a composição típica dos principais materiais lignocelulósicos presentes no eucalipto e no pinus. (CASTRO, 2009).

Tabela 1- Composição típica de materiais lignocelulósicos presentes no eucalipto e no pinus.

Constituintes	Madeira dura	Madeira mole
	eucalipto	pinus
Celulose (%)	34 – 48	40 - 45
Hemicelulose (%)	20 – 25	10 - 13
Lignina (%)	20 – 29	26 – 34
Cinzas (%)	0,3 – 1,2	0,2 – 0,8
Comprimento da fibra (mm)	0,7 – 1,6	2,7 – 3,6
Diâmetro da fibra ( $\mu\text{m}$ )	20 – 40	32 – 43

Fonte: Castro (2009).

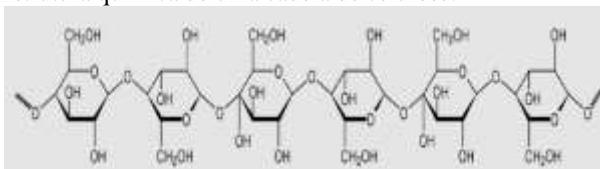
De acordo com a Tabela 1, a partir do comprimento médio da fibra, pode-se classificar a fibra de celulose em longa e curta, sendo estas obtidas, respectivamente, a partir do pinus e do eucalipto.

Quando se utiliza a celulose de fibra longa na fabricação do papel, obtém-se maior resistência mecânica comparada à de fibra curta, sendo esta uma característica essencial na fabricação de embalagens. Em relação ao uso de celulose de fibra curta, na fabricação do papel tem-se como principal característica a printabilidade, sendo esta relacionada à opacidade do papel. (ROBERT, 2007).

#### 2.1.1.1 Celulose

Do ponto de vista químico, a celulose origina-se a partir do processo da fotossíntese, onde sua formação ocorre devido à ligação entre os monômeros de glicose, conforme ilustrado na Figura 1. (SANTOS, 2001).

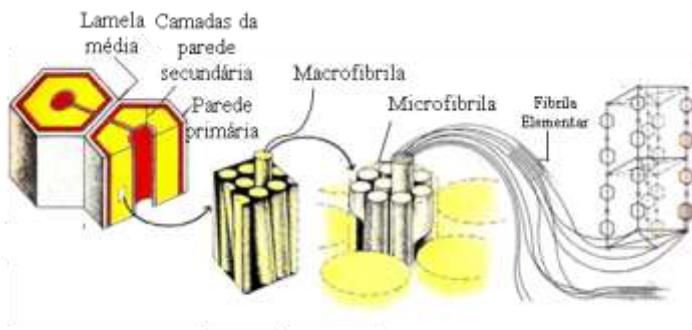
Figura 1- Estrutura química de uma cadeia de celulose.



Fonte: Santos (2001).

Na Figura 1, observa-se o conjunto de hidroxilas pertencentes à cadeia de celulose, onde a ligação de hidrogênio deste conjunto de hidroxilas com outros monômeros de glicose resulta na formação das fibras de celulose. Este tipo de ligação encontra-se relacionado com a formação das folhas do papel e determina a resistência do mesmo. (SANTOS, 2001).

Figura 2 - Estrutura da parede celular vegetal.



Fonte: Raven, Evert e Eichhorn (2007).

Nota: Alterado.

Na Figura 2, tem-se representada a estrutura da parede celular vegetal, a qual compõem-se de parede primária, lamela média e parede secundária. Na parede secundária as microfibrilas encontram-se dispostas paralelamente, em forma de hélice, formando um ângulo entre  $10^\circ$  a  $20^\circ$  em relação ao eixo da fibra. De acordo com Meier (1962), as microfibrilas possuem um diâmetro médio múltiplo inteiro de  $35 \text{ \AA}$ , chegando até uma medida próxima de  $350 \text{ \AA}$ , devido ao fato destas estruturas comporem-se de fibrilas elementares com um diâmetro igual a  $35 \text{ \AA}$  e uma cadeia de 40 moléculas de celulose.

A partir das microfibrilas de celulose, tem-se a formação das macrofibrilas onde, segundo Meier (1962), as mesmas não apresentam

dimensões definidas, embora tem-se obtidos medidas em torno de 660 nm. (PAIVA et al., 2007).

### 2.1.1.2 Lignina

A estrutura da molécula da lignina, conforme ilustra a Figura 3, consiste de uma unidade básica denominada de monômero de fenil propano, o qual é repetido de forma aleatória. Estas unidades conectam-se entre si através de ligações de éter (C—O—C). (LORENZONI,1998).

Segundo Klock et al. (2005), a lignina forma-se somente em plantas vasculares, onde os tecidos especializados desempenham funções de transporte de soluções aquosas e suporte mecânico. No que se refere à madeira, a lignina fornece propriedades de elasticidade e resistência, na proteção contra micro-organismos e atua como adesivo entre as fibras celulósicas.

Figura 3 – Modelo da estrutura da lignina proposto por Nimz.



Fonte: Nimz (1974) apud Lorenzoni (1998).

O teor de lignina junto às fibras de celulose, depende, exclusivamente, do processo de formação da pasta de celulose, onde destacam-se os processos mecânico e químico. (MORGADO, 2007).

## 2.1.2 Principais processos de produção da pasta celulósica

Em relação à produção do papel, primeiramente deve-se obter a pasta de celulose onde, dependendo do processo ser mecânico ou químico, pode-se retirar parcial ou quase totalmente a lignina das fibras de celulose, atribuindo, desta forma, características específicas ao produto final.

### 2.1.2.1 Pasta mecânica

De acordo com Morgado (2007), considera-se o processo mecânico de obtenção da pasta celulósica como sendo o mais simples, apresentando baixo custo e alto rendimento para a fabricação do papel, quando comparado aos processos químicos.

A produção de pasta mecânica de celulose obtém-se a partir da moagem da madeira úmida em uma pedra de desfibrador, resultando em elementos fibrosos de forma e tamanho indefinidos. Neste método, a lignina encontra-se presente junto à celulose, onde o papel produzido apresenta-se com baixa permeância, resistência e durabilidade devido ao processo de oxidação das substâncias não celulósicas presentes nas pastas. (FOELKEL, 1975).

Segundo Foelkel (1975), pode-se dividir o processo de produção da pasta mecânica em estágios primário e secundário.

No estágio primário, devido ao atrito entre a pedra e a madeira, atingem-se temperaturas na ordem de 180 °C, ocorrendo a plastificação da lignina e posteriormente a separação das fibras. (FOELKEL, 1975).

No segundo estágio tem-se o desfibrilamento das fibras, onde as mesmas encontram-se misturadas a fragmentos de fibras na forma de pó ou farinha de madeira e pequenos aglomerados de fibras. (FOELKEL, 1975)

Segundo Holik (2006), além da moagem da madeira, podem-se utilizar os seguintes processos associados à produção da pasta mecânica:

- ✓ Polpa de refinador mecânico: obtém-se a partir do desfibramento mecânico de cavaco em um refinador sem pré-tratamento, sob pressão atmosférica e em temperaturas em torno de 100 °C;

- ✓ Pré-tratamento térmico: tem-se os cavacos tratados com vapor de 110 °C a 130 °C durante 2 a 5 minutos antes de serem desfibrados sob alta pressão;

- ✓ Refinador com pré-tratamento químico: impregnam-se produtos químicos nos cavacos antes de serem desfibrados

mecanicamente no refinador sob alta pressão, em torno de 3 bar, à pressão atmosférica ou, principalmente, em dois estágios.

De acordo com Morgado (2007), mesmo que não se obtenha boa durabilidade e resistência do papel fabricado com pasta mecânica pura, o mesmo apresenta-se com boa absorção e opacidade, onde o maior uso ocorre na fabricação de papel jornal, o qual a baixa qualidade e vida útil não são considerados aspectos relevantes.

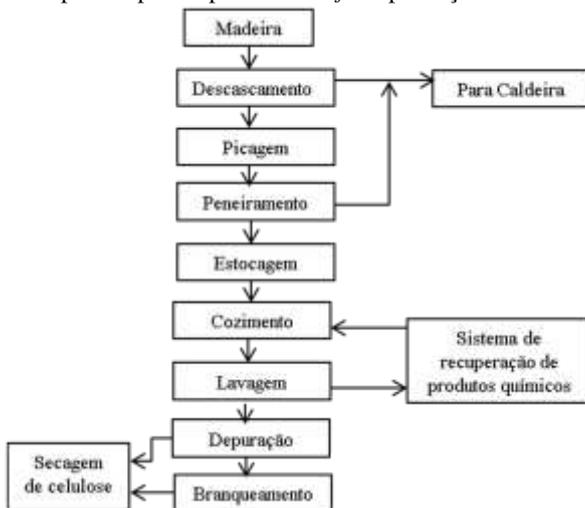
Para que se possa obter um papel, em especial o monolúcido e o apergaminhado, com melhor qualidade em relação aos obtidos com pasta mecânica, principalmente no que se refere à resistência, brilho e alvura, tem-se como processo de obtenção da pasta química o processo *kraft*.

### 2.1.2.2 Processo químico *kraft*

O processo químico de obtenção da pasta celulósica consiste fundamentalmente na remoção da lignina, presente na lamela média, dos elementos fibrosos. (FOELKEL, 1975).

Um dos processos químicos mais utilizados é o *kraft*, o qual apresenta etapas de processos físicos e químicos, conforme ilustrado na Figura 4.

Figura 4 – Principais etapas do processo *kraft* de produção de celulose



Fonte: Castro (2009).

Em relação ao processo *kraft* de produção da celulose, podem-se destacar, conforme ilustrado na Figura 4, as etapas de descascamento, picagem, classificação, cozimento, depuração, branqueamento e recuperação do licor negro. (CASTRO, 2009).

De acordo com a Figura 4, inicialmente descasca-se a madeira para reduzir a quantidade de reagentes indesejáveis no processamento da madeira, onde se utiliza a quantidade de cascas retirada como combustível na caldeira. Com o descascamento, tem-se a formação de pequenos fragmentos de madeira, denominados de cavaco, a partir da ação de picadores, sendo o de disco de facas o mais utilizado no mercado. Para que se obtenha um padrão de dimensões dos cavacos, se faz necessário o peneiramento, onde os cavacos com dimensões superiores ao padrão retornam ao picador e os de dimensões inferiores ao padrão utilizam-se como combustível na caldeira. (CASTRO, 2009).

O cozimento da madeira realiza-se no digestor, onde o mesmo pode funcionar em regime de batelada ou contínuo, sendo que o contínuo se destaca com 65% da produção mundial de polpa *kraft*. (GULLICHSEN et al., 1999).

No processo de cozimento contínuo, ocorre o pré-aquecimento do cavaco com a finalidade de elevar a temperatura do ambiente à faixa de 100 °C – 120 °C, facilitando a impregnação do licor branco de cozimento e a remoção do ar presente no interior dos cavacos. (GULLICHSEN et al., 1999). Após determinado tempo de cozimento, entre 1 a 2 horas, tem-se a separação das fibras através da dissolução da lignina e alguma parcela de hemiceluloses no licor de cozimento, composto de NaOH e Na<sub>2</sub>S, sendo estas as substâncias químicas ativas do processo. (PIOTTO, 2003).

Para verificar o teor de lignina presente na pasta de celulose, em nível industrial, utiliza-se o número *kappa* como parâmetro, o qual representa a quantidade de mililitros de permanganato de potássio (KMnO<sub>4</sub>), a 0,1 N, que reage totalmente com uma amostra de 1g de pasta em base seca. (CASTRO, 2009).

De acordo com Piotto (2003), a etapa da lavagem consiste em separar o licor das fibras, sendo o licor deslocado para o sistema de recuperação e as fibras para a etapa de branqueamento. No sistema de recuperação tem-se a evaporação do licor negro, incineração do licor na caldeira de recuperação, caustificação e regeneração de cal.

Após a lavagem, a próxima etapa consiste no sistema de depuração, onde retornam-se os nós de madeira não processados para o processo de cozimento, enquanto a pasta celulósica aceita utiliza-se na produção papel *kraft* ou na etapa de branqueamento.

Para Castro (2009), no processo de branqueamento pretende-se remover a lignina da celulose, elevando, desta forma, a alvura, a limpeza e a pureza química da pasta. Dependendo da concentração de lignina presente na polpa, podem-se obter tonalidades da polpa do marrom ao cinza, acarretando num papel de baixa qualidade para aplicação em embalagens com características de printabilidade. Neste processo, devem-se aplicar quantidades menores de reagentes de branqueamento em etapas sucessivas, como a cloração, a extração alcalina e a hipocloração (CEH), com lavagens intermediárias para que se obtenha um maior grau de alvura e menor degradação da fibra de celulose. Para avaliar a eficiência do processo de branqueamento, realizam-se medidas de reflexão, absorção e transmissão luminosa de determinada radiação eletromagnética incidente sobre a pasta *kraft* branqueada produzida, resultando nas grandezas alvura e opacidade.

Após o término do processo de obtenção da pasta celulósica *kraft* branqueada, tem-se a fase de produção do papel, a qual consiste, basicamente, nas etapas de preparação da massa, formação da folha, prensagem, secagem e calandragem. (MORGADO, 2007).

### **2.1.3 Processo de produção do papel**

Os processos envolvidos na produção do papel encontram-se diretamente relacionados à aplicabilidade do mesmo, podendo-se adicionar produtos químicos ou realizar tratamentos físicos sobre a superfície do papel. Independentemente da finalidade do papel, consideram-se fundamentais na produção do papel as etapas de formação da pasta, de formação da folha, de prensagem, de secagem e de calandragem.

#### **2.1.3.1 Formação da pasta**

Para a formação da pasta, tem-se inicialmente um processo de separação das fibras, onde colocam-se as placas de celulose imersas em água sob a ação de um sistema semelhante a um liquidificador para que se possa melhorar a qualidade do papel a ser produzido. (FOELKEL, 1975).

#### **2.1.3.2 Refino**

O processo de refino refere-se a um processo físico-mecânico sobre a fibra em suspensão na água, ocorrendo a destruição da primeira

camada da fibra com o desfibrilamento superficial das paredes e a liberação de grupos hidroxílicos sobre a superfície externa da fibra, responsáveis pela absorção da água, provocando o inchaço da celulose. O fato das fibras encontrarem-se sob a ação do esmagamento e hidratação, resulta no aumento da plasticidade e elasticidade das mesmas, proporcionando maior área específica de contato e forças de ligação entre as fibras. (FOELKEL, 1975).

Segundo Foelkel (1975), quando se executa o refino no modo suave, predomina a fase de hidratação das fibras. Porém, no caso no refino severo obtém-se a redução do comprimento das fibras pela ação do corte.

Para que se obtenha o papel liso, opaco e resistente à umidade, faz-se necessária a inserção de aditivos à pasta, tais como cargas minerais (carbonato de cálcio, talco e o dióxido de titânio), adesivos e corantes diversos. Tais aditivos apresentam-se como elementos essenciais e indispensáveis para obter um papel para a qualidade e finalidade desejada. (MORGADO, 2007).

Ao se adicionar pigmentos minerais finos, denominados de cargas, à massa de celulose, tem-se o preenchimento dos espaços entre as fibras, obtendo-se, desta forma, um papel com superfície mais lisa, uniforme, com maior opacidade e a qualidade de impressão.

Para produzir um papel resistente à penetração de água e soluções aquosas, como o caso da tinta de impressão, realiza-se o processo de colagem do papel, sendo que o mesmo pode ocorrer na fase do refino a partir da adição de breu na pasta, ou na fase de produção do papel, denominada de colagem superficial, onde utiliza-se, geralmente, o amido, cuja função para os papéis *offset* reside no fato de se evitar que as fibras grudem no cilindro e interfiram na qualidade da impressão. (MORGADO, 2007).

De acordo com Foelkel (1975), aplica-se o processo de colagem em papéis aplicados em embrulhos ou embalagens, sacos de papel, *offset*, sulfite, buffon, envoltórios de alimentos, cartolinas e pratos de papelão.

Após inserir os aditivos na pasta, tem-se a mesma mistura na proporção em torno 1 % de pasta e 99 % de água, denominada de suspensão leitosa, a qual é bombeada para a caixa de entrada, situada defronte à máquina de papel, onde ocorre o início dos estágios de formação da folha, prensagem, secagem e calandragem para a obtenção do papel. (MORGADO, 2007).

### 2.1.3.3 Formação da folha

Fundamentalmente, a formação da folha consiste na transformação da massa em folha de papel. Industrialmente, um dos mecanismos utilizados na formação da folha consiste em uma tela metálica estendida sobre roletes, movendo-se com velocidade constante, sendo alimentado no início determinada quantidade de suspensão das fibras com o objetivo de retirar a água e deixar somente as fibras sobre a tela. (ROBERT, 2007).

Segundo Morgado (2007), além do movimento longitudinal da tela, tem-se as vibrações laterais em conjunto com um sistema de sucção para drenar o excesso de água e provocar o entrelaçamento das fibras, formando a folha de papel. O peso do papel encontra-se dependente da quantidade de massa inserida inicialmente na tela e a velocidade da tela, sendo que quanto maior a quantidade de pasta e menor a velocidade da tela, maior o peso do papel produzido.

Como uma parte da folha de papel apresenta-se em contato com a tela, denominado de “lado tela”, tem-se que a textura desta face se apresenta com a mesma da tela, isto é, se a tela for áspera, tem-se a face da folha de papel em contato áspera, enquanto se a tela for lisa a face da folha de papel será lisa. Para se obter a mesma textura do lado tela na parte superior da folha de papel, denominado de “lado feltro”, utiliza-se um grande cilindro, com a mesma largura da folha de papel e com superfície semelhante à tela, sendo que o movimento da tela e do cilindro ocorrem simultaneamente no processo de formação da folha de papel. Neste processo, a folha formada apresenta-se com um teor de umidade em torno de 80%, sendo necessário realizar o processo de prensagem. (MORGADO, 2007).

### 2.1.3.4 Prensagem

O processo de prensagem tem por objetivo reduzir o teor de umidade da folha formada na tela, onde insere-se a mesma em uma série de três prensas compostas de dois rolos sobrepostos em cada prensa, exercendo determinada pressão sobre a folha. Mesmo realizando esta etapa, a folha apresenta-se ainda com aproximadamente 70% de teor de água, sendo necessária a etapa de secagem. (MORGADO, 2007).

### 2.1.3.5 Secagem

A passagem da folha de papel sobre cilindros aquecidos a vapor proporciona a secagem da mesma, sendo que ao final do processo tem-se ainda um teor de umidade residual presente na folha. (FOELKEL, 1975).

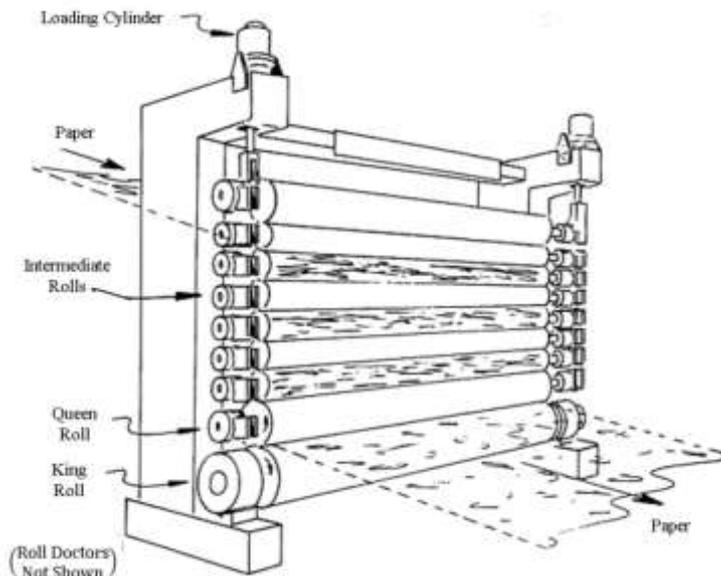
Segundo Biermann (1996), a taxa de remoção de água depende da temperatura e da quantidade de vapor que entra no secador, da remoção de vapor condensado e do ar do interior do secador, da superfície, do tempo e da pressão de contato entre a folha e o secador, da limpeza de superfícies externas e internas do tambor, do tipo e da condição do feltro e a circulação de ar quente e seco.

Na etapa da secagem tem-se, em alguns casos, a disposição de cilindros monolúcidos, onde se prensa o papel contra a superfície de um cilindro pré-aquecido, proporcionando lisura e brilho em somente uma das faces do papel. (DRUMMOND, 2008).

### 2.1.3.6 Calandragem

O elemento mecânico responsável pelo processo de calandragem, denominado de calandra, consiste em um empilhamento de cilindros metálicos, onde o papel, após a secagem, passa através dos cilindros para melhorar o acabamento de superfície, alterando a lisura e o brilho do mesmo. Na Figura 5 tem-se representada uma máquina de calandragem de papel, sendo que as calandras se encontram alinhadas verticalmente. (BIERMANN, 1996).

Figura 5– Sistema de calandras empilhadas.



Fonte: Biermann (1996).

Na parte inferior da Figura 5, tem-se o cilindro corado, denominado de *king roll*, o qual apresenta maior diâmetro na região central que os demais cilindros, permitindo uma pressão uniforme sobre o papel quando apoiado pelas extremidades. Acima do *king roll*, tem-se o cilindro, denominado de *queen roll*, onde a variação do diâmetro do mesmo, devido ao contato com o cilindro corado, exerce determinada pressão sobre o papel, oferecendo o desejado acabamento ao mesmo. No processo de calandragem deve-se utilizar um menor número possível de calandras para se otimizar o sistema, sem que haja prejuízo na qualidade desejada no acabamento do papel. (BIERMANN, 1996).

De acordo com Feldmann (2006), a energia térmica transferida de um cilindro para o papel suaviza as fibras de celulose, aumentando o brilho e a lisura, tendo como consequência a redução da espessura, resistência, alvura e opacidade até determinado limite.

Quando se faz necessário um grau maior de acabamento na superfície do papel, no que se refere maior brilho e lisura, faz-se o uso de supercalandras, conforme ilustrado na Figura 6.



aplicabilidade do papel, a partir de um número estatístico mínimo significante de amostras.

### 2.2.1 Gramatura

A gramatura do papel corresponde à relação entre a massa de determinada amostra de papel e a respectiva área superficial, conforme a Equação (1):

$$g_{mt} = \frac{m_{am}}{A_{sm}}, \quad (1)$$

onde  $g_{mt}$  corresponde à gramatura,  $m_{am}$  a massa e  $A_{sm}$  à área padrão de cada amostra. (TAPPI, 2013a).

De acordo com a norma TAPPI (2013a), devem-se utilizar dez amostras com uma área no mínimo igual a 50 cm<sup>2</sup> para se determinar a gramatura do papel.

### 2.2.2 Espessura

Segundo Münch (2006), a medida da espessura no papel pode-se realizar a partir de um instrumento, no qual a folha é colocada entre duas placas planas, com pressão igual a 100 kPa e área 200 mm<sup>2</sup>, onde a distância entre as superfícies é equivalente à espessura do papel. Outra forma de medir a espessura é a partir de um micrômetro com contato circular entre o equipamento e a amostra de papel, com diâmetro de 16 mm. (BIERMANN, 1996).

### 2.2.3 Densidade

A partir da gramatura e da espessura, pode-se determinar a densidade do papel, conforme a Equação (2), onde para folhas de papel esta grandeza varia de 0,5 a 0,8 g/cm<sup>3</sup> (BIERMANN, 1996):

$$\rho_{am} = \frac{g_{mt}}{e_{am}}, \quad (2)$$

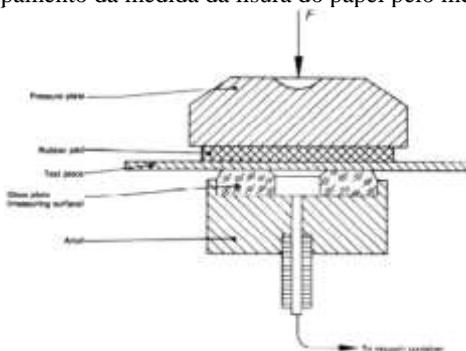
onde  $e_{am}$  corresponde à espessura e  $\rho_{am}$  a densidade do papel.

A partir do valor da densidade do papel, pode-se indicar a quantidade relativa de ar presente no mesmo, afetando, desta forma as propriedades ópticas e de resistência do papel. (BIERMANN, 1996).

## 2.2.4 Lisura

Determina-se a lisura do papel a partir da medida do tempo em segundos, sob determinada pressão diferencial, necessário para escoar uma quantidade definida de ar, à pressão atmosférica, entre a superfície de contato da amostra de papel e uma placa na forma de anel, conforme ilustra a Figura 7. (ISO 5627:2011).

Figura 7 – Equipamento da medida da lisura do papel pelo método Bekk.



Fonte: ISO (2011).

De acordo com a Figura 7, sobrepõem-se a amostra de papel a ser analisada numa placa de vidro circular, com área de contato efetiva igual a  $(10,00 \pm 0,05) \text{ cm}^2$ . Na placa de vidro tem-se um orifício capaz de se conectar ou desconectar a câmara de vácuo. Na parte superior tem-se um dispositivo, denominado de placa de pressão, para pressionar a amostra de papel contra a placa de vidro com uma pressão igual a  $(100 \pm 2) \text{ kPa}$ . Entre a placa de pressão e a amostra há uma borracha com espessura nominal igual a  $(4,0 \pm 0,2) \text{ mm}$  e diâmetro mínimo igual a 45 mm. Ao reduzir a pressão de 50,7 kPa para 48,0 kPa, tem-se um deslocamento de 10 ml de ar ambiente para um recipiente, onde a medida de tempo encontra-se relacionada à lisura do papel. Neste método de medida da lisura tem-se que quanto mais lisa a superfície do papel, maior será o tempo para a passagem do ar ao recipiente. (TAPPI, 1999).

## 2.2.5 Permeância

De acordo com a norma TAPPI (2006), o método Gurley estabelece que a permeância se mede a partir do tempo para a passagem

de certo volume de ar em determinada área de uma amostra de papel devido à presença de um gradiente de pressão existente entre as faces da amostra.

Considerando-se um fluxo laminar de gás nos poros do papel e fluido incompressível, pode-se descrever este fenômeno a partir da lei de Darcy, conforme a Equação (3):

$$Q_{ar} = \frac{k_p A_{tf} \Delta P}{\eta_{fl} e_{am}}, \quad (3)$$

onde  $Q_{ar}$  refere-se ao fluxo de ar através dos poros do papel,  $\eta_{fl}$  é a viscosidade do fluido,  $k_p$  a permeabilidade específica do papel,  $A_{tf}$  a área da secção transversal ao fluxo,  $\Delta P$  variação de pressão. (YAMAUCHI; MURAKAMI, 2002).

Assumindo que em média os poros comportam-se como um grupo de capilares cilíndricos de raio uniforme, onde as terminações de todos os capilares encontram-se abertas na direção do fluxo, tem-se fluxo por unidade de área conforme a Equação (4):

$$\frac{Q_{ar}}{A_{tf}} = -\frac{\varepsilon}{\beta} \left( \frac{r^2 \Delta P}{8 \eta_{fl} e_{am}} \right), \quad (4)$$

onde  $\varepsilon$  e  $\beta$  referem-se respectivamente à porosidade, tortuosidade e  $r$  ao raio dos tubos capilares. (YAMAUCHI ; MURAKAMI, 2002).

Segundo Yasumura (2012), a permeância não fornece informações detalhadas sobre distribuição e tamanho dos poros, mas a mesma é de grande importância na condição de uso do papel no que se refere ao processo de impressão em embalagens de alimentos.

Para avaliar a qualidade de acabamento e de aparência do papel, realizam-se medidas de propriedades ópticas, tais como brilho, alvura e opacidade as quais encontram-se relacionadas ao fenômeno da reflexão, refração e absorção luminosa da superfície do papel.

## 2.2.6 Brilho

Segundo Kloger e Auhorn (2006), a medida do brilho no papel refere-se à porcentagem de luz refletida por uma superfície a um ângulo igual ao ângulo de incidência, tendo como referência um corpo padrão de superfície, onde atribui-se valor igual a 0% de brilho para uma superfície semelhante a um corpo negro aveludado e de 100% para uma superfície semelhante a um corpo negro de vidro.

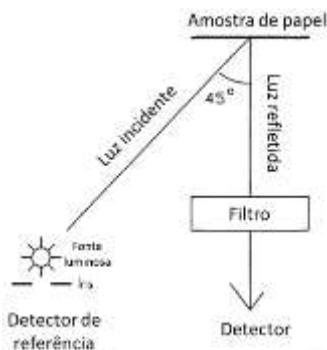
Para papéis com médio brilho, deve-se utilizar um ângulo de incidência igual a  $75^\circ$ , enquanto para papéis de alto brilho, como no caso de papéis envernizados, o ângulo de incidência do feixe luminoso é igual a  $20^\circ$ . (BIERMANN, 1996).

Segundo Jorge (2013), em relação à aplicabilidade de papéis em embalagens de alimentos, tem-se que a propriedade do brilho apresenta efeito de atratividade do rótulo, melhorando a apresentação do produto e permitindo condições excelentes de impressão multicolor.

### 2.2.7 Alvura

A medida da alvura refere-se à porcentagem de luz azul, com comprimento de onda igual a  $457\text{ nm}$ , difusa refletida pela superfície do papel, conforme ilustrado na Figura 8.

Figura 8 – Princípio de funcionamento do equipamento para medir alvura por reflectância direcional.



Fonte: Biermann (1996).

Na Figura 8 tem-se representado um equipamento para medir a alvura através do processo de reflectância direcional, onde inicialmente incide-se um feixe luminoso sobre o papel com ângulo de incidência igual a  $45^\circ$ , sendo medida a luz refletida pela superfície com ângulo igual a  $0^\circ$  através de um fotodetector. Em termos de calibração do equipamento, atribui-se 0% de alvura ao preto absoluto e 100% ao padrão  $\text{MgO}$ , com alvura de 96%, sendo que, desta forma, pode-se avaliar também o quanto amarelado encontra-se o papel, sendo este um resultado proveniente do processo *kraft* de fabricação de celulose. (BIERMANN, 1996).

## 2.2.8 Opacidade

A medida da opacidade refere-se ao grau de dispersão de luz quando a mesma luz passa entre materiais com diferentes índices de refração. Um elevado grau de opacidade não permitiria observar a impressão realizada no verso da folha de papel. No caso do papel celofane, tem-se uma dispersão luminosa maior devido aos espaços de ar em sua estrutura. Desta forma, tem-se que quanto maior a densidade e volume do papel, maior é o número de fibras disponíveis para retardar a trajetória dos raios luminosos, tendo como resultado uma maior opacidade. Ao se adicionar pigmentos no papel, como no caso de carbonato de cálcio precipitado, obtém-se um elevado valor de opacidade. (BIERMANN,1996).

## 2.2.9 Coeficiente de atrito estático

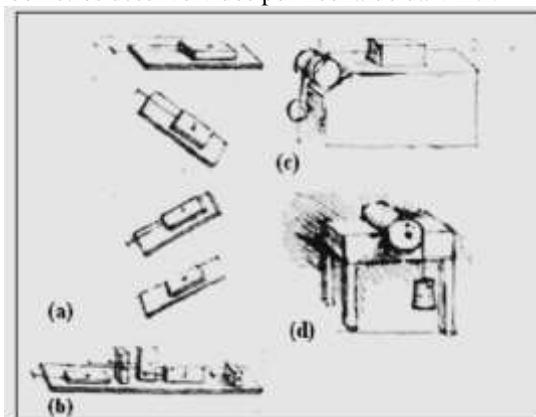
Na indústria de papel e celulose, um dos testes para a caracterização das embalagens consiste na determinação do coeficiente de atrito estático através do método do plano inclinado ou do plano horizontal, sendo esta medida realizada em nível macroscópico.

Em nível macroscópico, o estudo sistemático da tribologia iniciou-se com Leonardo da Vinci no século XV, onde observou-se experimentalmente que a força de atrito é proporcional ao peso do objeto e independente da área de contato aparente entre as superfícies. (DIAS, 2007).

Na Figura 9 tem-se representado os primeiros tribômetros registrados na história, desenvolvidos por Leonardo da Vinci, na determinação da força de atrito em superfícies horizontais e inclinadas, Figura 9a, considerando o efeito da área aparente, Figura 9b, utilizando uma polia, Figura 9c e considerando o torque em um cilindro, Figura 9d.

A partir dos experimentos realizados por da Vinci, em relação às forças de atrito em planos horizontais e inclinados, constatou-se uma dependência à força normal no deslizamento dos corpos e independente da área de contato aparente. Além disso, da Vinci propôs que no atrito de deslizamento tem-se o efeito da rugosidade. Ao inserir-se objetos que permitem o rolamento entre corpos, ocorrerá uma redução na resistência ao movimento. (RADI et al., 2007).

Figura 9 – Tribômetros desenvolvidos por Leonardo da Vinci.



Fonte: Radi et al. (2007).

Após Leonardo da Vinci, com a contribuição do conceito de força de Isaac Newton, estudos realizados por Guillaume Amonton e Charles Augustin Coulomb obteve-se a formulação de leis macroscópicas do atrito.

### 2.3 TIPOS DE PAPÉIS UTILIZADOS EM EMBALAGENS

Segundo Robert (2007), através das embalagens de papéis tem-se o acondicionamento e proteção dos produtos durante o manuseio, transporte, armazenamento, comercialização e consumo. Em relação às embalagens de produtos alimentícios, tem-se a aplicação do papel na forma de sacos, cartuchos, caixas de papelão etc. (JORGE, 2013).

Dependendo da finalidade da embalagem, a mesma deve apresentar características desejáveis para o uso, como no caso da fabricação de sacos de cimento, os quais necessitam de elevada resistência mecânica, e nos pacotes utilizados para farinha de trigo, onde a printabilidade torna-se uma característica importante para a divulgação do produto. Desta forma, podem-se classificar os tipos de papel para embalagens leves/embrulhos e para produtos pesados, conforme indicado nos Quadros 1 e 2.

Quadro 1 - Tipos de papéis utilizados em embalagens leves e embrulhos.

<b>Tipos de Papel</b>	<b>Processo de fabricação</b>	<b>Gramatura (<math>g/m^2</math>)</b>	<b>Aplicações</b>
Estiva e maculatura	Com aparas, em cor natural e acinzentada.	70 a 120	Embrulhos, tubetes e conicais.
Manilhinha	Com aparas, pasta mecânica e/ou semi-química, monolúcido, geralmente em cor natural e em folhas dobradas.	40 a 45	Utilizados em padarias.
Manilha	Com aparas, pasta mecânica e/ou semi-química. Monolúcidos em cores específicas ou natural.	40 a 100	Utilizados em embrulhos nas lojas e açougues.
Tecido	Pasta química e pasta mecânica ou aparas limpas, apresentando boa resistência mecânica.	70 a 120	Embrulhos de tecidos e na fabricação de envelopes.
Fósforo	Pasta química, monolúcido ou não, na cor azul.	40	Forro para caixas de fósforos.
Strong de 1 <sup>a</sup> .	Pasta química, geralmente sulfato e/ou aparas de cartões perfurados, geralmente monolúcido.	40 a 80	Fabricação de sacos de pequeno porte.
Strong de 2 <sup>a</sup>	Uso de aparas limpas e/ou pasta mecânica.	40 a 80	Idem ao Strong de 1 <sup>a</sup> .
Seda	Pasta química branqueada ou não.	20 a 27	Embalagens leves e embrulhos

Fonte: Robert (2007) e Jorge (2013).

Nota: Adaptado.

De acordo com o Quadro 1, para os papéis utilizados em embalagens leves e embrulhos observa-se uma baixa gramatura, variando de 20 a 120  $g/m^2$ , sendo utilizadas na maioria aparas, pastas mecânica, semimecânica e química, com ou sem o processo de branqueamento.

Quadro 2 - Tipos de papéis utilizados em embalagens pesadas. (continua)

<b>Tipos de Papel</b>	<b>Processo de fabricação</b>	<b>Gramatura (<math>g/m^2</math>)</b>	<b>Aplicações</b>
<i>Kraft</i> natural para sacos multifoliados	Pasta química sulfato, não branqueada, com utilização de fibra longa. Possui elevada resistência ao rasgo e ao estouro.	80 a 90	Sacos e embalagens em indústrias de grande porte.
<i>Kraft</i> natural ou em cores para outros fins	Pasta química sulfato, não branqueada, fibra longa, com tratamento monolúcido ou alisado. Resistência semelhante ao <i>kraft</i> multifoliado.	30 a 150	Sacos de pequeno porte, sacolas e embalagens em geral.
<i>Kraft</i> branco ou em cores	Pasta química sulfato branqueada, preferencialmente de fibra longa, monolúcido ou alisado.	30 a 150	Usado como folha externa em sacos multifoliados, sacos de açúcar, farinha e sacolas. Baixas gramaturas utilizam-se em embalagens individuais e embrulhos.

Quadro 2 - Tipos de papéis utilizados em embalagens pesadas. (continuação)

<b>Tipos de Papel</b>	<b>Processo de fabricação</b>	<b>Gramatura (<math>g/m^2</math>)</b>	<b>Aplicações</b>
<i>Kraft</i> de 1 <sup>a</sup>	Semelhante ao <i>kraft</i> natural ou em cores. Apresenta em torno de 50% de pasta química, sendo aplicado ou não o tratamento monolúcido.	> 40	Fabricação de saquinhos simples para pães, embrulhos e embalagens em geral.
<i>Kraft</i> de 2 <sup>a</sup>	Processo semelhante ao <i>kraft</i> de 1 <sup>a</sup> , mas com menor resistência mecânica.	> 40	Embrulhos e embalagens em geral.

Fonte: Robert (2007) e Jorge (2013).

Nota: Adaptado.

De acordo com o Quadro 2, pode-se atribuir como principal característica aos papéis *kraft* a elevada resistência mecânica, onde a gramatura varia de 30 a 150  $g/m^2$ , havendo ou não o processo de branqueamento.

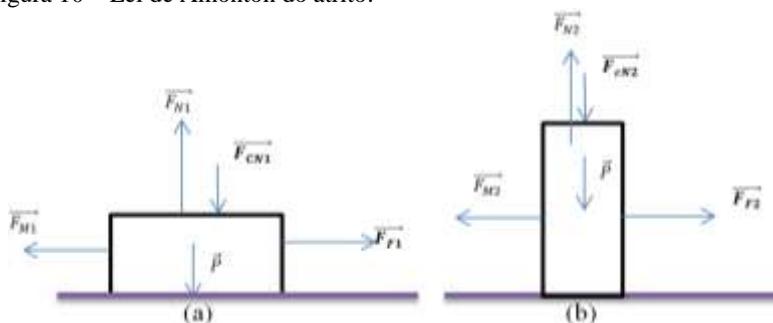
## 2.4 LEIS MACROSCÓPICAS DO ATRITO

A partir da experimentação e do processo de modelagem da interação entre superfícies, pode-se estabelecer os fundamentos para a compreensão a nível macroscópico do fenômeno do atrito e das pesquisas a nível micro e nanoscópico da tribologia.

### 2.4.1 Lei de Amonton

Guilherme Amonton em 1699 publicou uma lei empírica para descrever a força de atrito ( $F_F$ ), onde mediu-se a intensidade da força motriz ( $F_M$ ) necessária para deslizar um bloco sobre determinada superfície na presença de uma carga  $F_{cN}$ , conforme ilustrado na Figura 10. (BUTT, GRAF e KAPPL, 2003).

Figura 10 – Lei de Amontou do atrito.



Fonte: Butt, Graf e Kappl (2003).

Nota: Alterado.

Nas Figuras 10a e 10b, tem-se um mesmo bloco de peso  $P$ , em posições diferentes de contato com a superfície, onde na Figura 10a, tem-se a área de contato aparente maior em relação à figura 10b. Ao realizar as medidas de força motriz ( $F_M$ ) suficiente para deslizar o bloco, percebeu-se uma igualdade no valor destas forças. Desta forma, Amontou enuncia que a força de atrito independe da área de contato entre as superfícies, podendo-se matematicamente representar através da Equação (5):

$$F_F = \mu F_N, \quad (5)$$

onde  $\mu$  corresponde ao coeficiente de atrito.

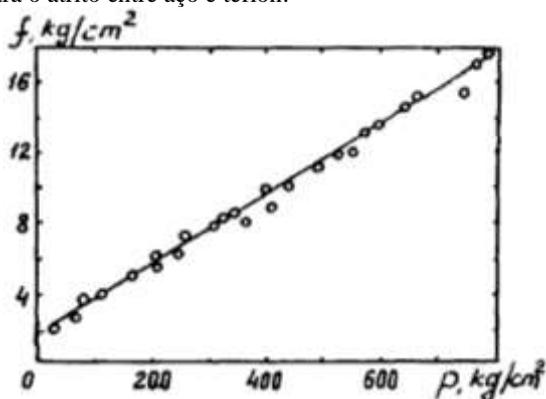
Em Derjaguin (1934) apud Derjaguin e Toporov (1994), encontra-se uma modificação no modelo de Amontou para superfícies aderentes, denominada de teoria molecular do atrito. Nesta teoria, além de se considerar a contribuição da força normal no atrito, tem-se para superfícies lisas, o fator da rugosidade molecular, o qual ocorre através das forças de repulsão mútua de Born das camadas eletrônicas em contato dos corpos. Na Equação (6) tem-se que a força de atrito é resultante da soma de dois componentes, onde  $\mu F_N$  representa a ação resultante das forças de repulsão e  $\mu A S$  as forças de atração:

$$F_F = \mu F_N + \mu F_s S_{cont}, \quad (6)$$

onde  $\mu$  é o coeficiente de atrito real,  $F_s$  é a força de adesão por  $m^2$  e  $S_{cont}$  a área real efetiva de contato entre as superfícies.

Em Derjaguin e Toporov (1994), a partir da realização de experimentos referentes à dependência das forças de atrito em relação à carga normal, tem-se demonstrado a aplicabilidade da Equação (6), conforme ilustra a Figura 11.

Figura 11 – Relação entre a força de atrito estático específico e a pressão específica para o atrito entre aço e teflon.



Fonte: Derjaguin e Toporov (1994).

Na Figura 11 tem-se representada a relação entre a força de atrito estático específico e a pressão específica para o atrito entre aço e teflon, onde a linha de tendência da correlação entre os pontos experimentais representa uma função afim crescente, em concordância com a Equação (6). O intercepto da linha de tendência com o eixo horizontal, isto é, para  $F_F = 0$ , representa a força de adesão específica obtida experimentalmente.

## 2.4.2 Lei de Coulomb

Segundo Butt, Graf e Kappl (2003), Coulomb, ao desenvolver estudos referentes ao atrito, enunciou que a força de atrito independe da velocidade relativa entre superfícies em movimento.

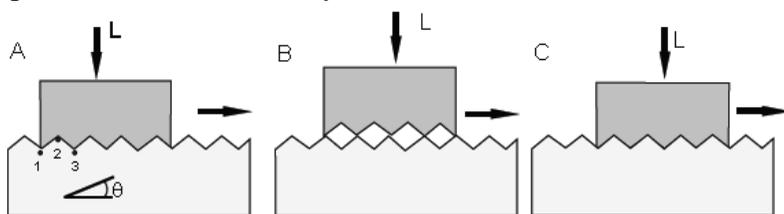
À primeira vista a Lei de Coulomb parece ser estranha, pois quando um corpo se move em relação a um fluido, tem-se o atrito proporcional à velocidade.

Na ausência de lubrificação entre superfícies, observa-se uma leve redução do atrito para altíssimas velocidades. Este fenômeno ocorre devido ao aumento da temperatura das superfícies, levando a uma

redução da resistência ao cisalhamento dos micros contatos (BUTT; GRAF; KAPPL, 2003).

Segundo Stoeterau (2004), a partir dos estudos desenvolvidos por Amonton e Coulomb determinou-se que a força de atrito surge da interação mecânica entre as deformações elásticas e rígidas das rugosidades. Na Figura 12 tem-se representado, de forma simplificada, o princípio do modelo de Coulomb, onde um bloco desloca-se em relação a uma superfície, sendo que a ação dos picos das rugosidades, representado sob a forma de dentes de serra, forçam a separação entre as superfícies durante o escorregamento do ponto A para B.

Figura 12 - Modelo de Coulomb para o atrito.



Fonte: Stoeterau (2004).

Considerando o deslocamento total do corpo entre as posições 1 e 3, tem-se que a energia total do processo se encontra representada através da Equação (7):

$$E_t = \Delta E_c - E_a, \quad (7)$$

onde  $E_t$  corresponde a energia total do processo,  $\Delta E_c$  a variação da energia cinética e  $E_a$  a energia dissipada pelo atrito.

Na Equação (7), o termo correspondente à energia dissipada pelo atrito é equivalente à variação da energia potencial suficiente para deslocar-se do ponto 1, de menor potencial, ao ponto 2, de maior potencial, conforme indicado na Figura 12. O ganho de energia potencial existente entre os pontos 1 e 2 é devolvido ao sistema durante o deslocamento entre os pontos 2 e 3, tendendo anular a energia armazenada durante a subida da superfície, resultando na Equação (8):

$$E_{t1,3} = \Delta E_c - (E_{p1,2} - E_{p2,3}). \quad (8)$$

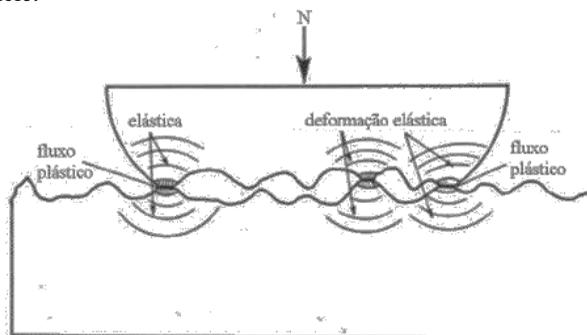
No entanto, somente na ausência da força de atrito nos trechos 1,2 e 2,3 tem-se que  $E_{p1,2} = E_{p2,3}$ . Logo, a Equação (8) resulta em:

$$E_{t1,3} = \Delta E_c - 0 . \quad (9)$$

Pode-se perceber ao aplicar o balanço de energia, que o trabalho realizado pela força de atrito no trecho 1,3 não é diferente de zero, caracterizando-se como uma força não conservativa, o que torna limitado o modelo de Coulomb para o atrito. (STOETERAU, 2004).

Fundamentados na formulação da lei de atrito de Coulomb, Bowden e Tabor (1950) apud Torres (2001), a partir de suas pesquisas, verificaram que a área de contato real entre os corpos é menor que a área de contato aparente, conforme ilustrado na Figura 13. (TORRES, 2001).

Figura 13 - Dois sólidos em contato são suportados pelas suas irregularidades na sua superfície.



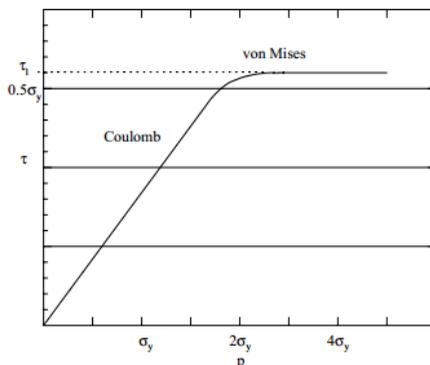
Fonte: Torres (2001).

A Figura 14 representa o comportamento da tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) em função da pressão normal ( $p$ ). Na região aparentemente linear, tem-se a aproximação para a validade da Lei de Coulomb do atrito, onde considera-se constante a taxa de variação da tensão de cisalhamento do atrito em relação à pressão normal, conforme a Equação (10):

$$\mu = \frac{F_t}{F_n} = \frac{\tau \cdot A_a}{p \cdot A_a} = \frac{\tau}{p} , \quad (10)$$

onde  $F_n$  corresponde à força normal de contato,  $F_t$  a força resultante tangencial e  $A_a$  a área de contato aparente entre as superfícies.

Figura 14 – Descrição usual da força de atrito.



Fonte: Haar (1996).

Segundo Bowden e Tabor (1950) apud Haar (1996), define-se o coeficiente de atrito a partir da Equação (11):

$$\mu = \frac{F_t}{F_n} = \frac{\tau_i A_r}{p_r A_r}, \quad (11)$$

onde  $\tau_i$  refere-se a tensão de cisalhamento de determinado contato,  $A_r$  à área de contato real devido às rugosidades em interação e  $p_r$  a pressão de contato real.

De acordo com a Figura 14, tem-se que no patamar da curva a tensão de cisalhamento atingiu o valor limite de cisalhamento do material,  $\tau_1$ , onde a variação de  $\tau_i$  em relação a  $p_r$  é igual a zero. (HAAR,1996).

## 2.5 TÉCNICAS E INSTRUMENTOS PARA A DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE ATRITO EM MACROESCALA

Segundo Butt, Graf e Kappl (2003), os instrumentos clássicos para medir o atrito macroscópico denominam-se tribômetros. Para medir o coeficiente de atrito cinético, a forma mais direta é deslizar uma superfície sobre a outra, utilizando uma carga definida, e medir a força de arrasto exigida. Outro método para determinar o coeficiente de atrito estático consiste na sobreposição de um bloco padrão sobre um plano inclinado, onde mede-se o ângulo de inclinação mínimo para que ocorra o movimento de deslizamento do bloco sobre o plano.

### 2.5.1 Método do plano inclinado

Em nível industrial de papel e celulose, aplica-se o método do plano inclinado a partir das normas TAPPI (1990) para papéis de impressão e escrita, TAPPI (1988) para papéis de empacotamento e T815 para papelão ondulado para se determinar o coeficiente de atrito estático entre superfícies de papel.

O coeficiente de atrito estático,  $\mu_s$ , refere-se à força mínima necessária para iniciar o movimento, enquanto o coeficiente de atrito cinético  $\mu_k$  encontra-se relacionado à força mínima para manter o deslizamento, onde, de forma geral, tem-se que  $\mu_s > \mu_k$ .

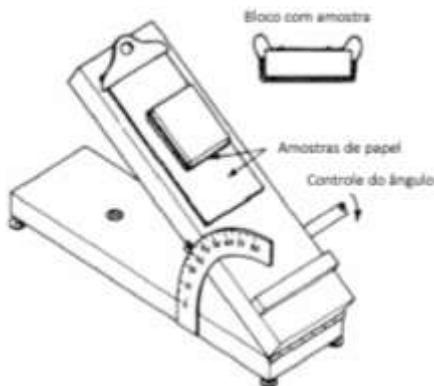
No século XVIII, Leonhard Euler propôs uma solução analítica, conforme Equação (12), fundamentada na lei de Newton, onde o coeficiente de atrito estático determina-se a partir da tangente do ângulo mínimo de um plano inclinado, para que um corpo inicie o movimento (NUSSENZVEIG, 1987):

$$\mu_s = tg\theta_s, \quad (12)$$

onde  $\mu_s$  corresponde ao coeficiente de atrito estático e  $\theta_s$  ao ângulo mínimo do plano inclinado.

Na Figura 15 tem-se representado um arranjo experimental para a determinação do coeficiente de atrito estático entre superfícies de papel, conforme a norma TAPPI (2006).

Figura 15 – Determinação do coeficiente de atrito estático com uso do plano inclinado.



Fonte: TAPPI (2006).

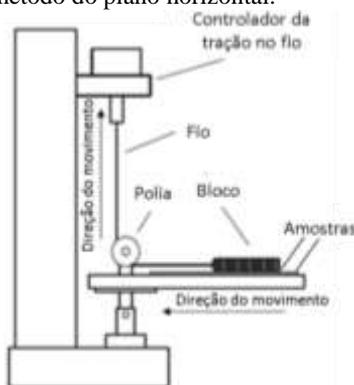
Na Figura 15 utilizam-se duas amostras de papel, sendo uma sobreposta ao plano inclinado e a outra envolvendo um bloco retangular, o qual deve produzir uma pressão de aproximadamente  $1,4 \pm 0,7 \text{ kPa}$  sobre a superfície do plano. Deve-se anotar as características de cada face dos papéis que encontrar-se-ão em contato, sendo a direção da máquina (MD), a direção transversal da máquina (CD), face feltro e face tela. A velocidade angular do plano para a realização da medida do coeficiente de atrito estático, deve ser igual a  $1,5 \pm 0,5 \text{ }^\circ / \text{s}$ , onde deve-se registrar o valor do ângulo ao se perceber o início do movimento do bloco, repetindo cinco vezes estas medidas (TAPPI, 2006).

Para se realizar o teste, deve-se orientar as superfícies de acordo com a aplicação cotidiana, onde pode-se obter diferentes valores de coeficiente de atrito na direção da máquina (MD) da transversal à máquina (CD), devido ao fato da forma em que as fibras se encontram fixadas durante o processo de fabricação do papel. (TAPPI, 2006).

### 2.5.2 Método do plano horizontal

O método do plano horizontal, conforme a norma TAPPI (2013b), consiste fundamentalmente na determinação do coeficiente de atrito estático e cinético a partir da medida da força de resistência ao movimento tangencial ao se pressionar duas amostras de papel através de um bloco sobre uma mesa horizontal, conforme ilustra a Figura 20.

Figura 16 – Esquema do método do plano horizontal.



Fonte: TAPPI (2013b).

De acordo com a Figura 16, tem-se um bloco com massa igual a  $(200 \pm 5) \text{ g}$ , puxado horizontalmente sobre uma mesa horizontal

através de um fio. Através da medida da intensidade da força de tração exercida no fio podem-se calcular os coeficientes de atrito estático e dinâmico a partir da Equação (13) (TAPPI, 2013b):

$$\mu = \frac{F_{fio}}{F_N}, \quad (13)$$

onde  $F_{fio}$  corresponde a força média de tração no fio e  $F_N$  a força normal entre o bloco e a mesa horizontal.

De acordo com a norma TAPPI (2013b), ao acionar o equipamento do plano horizontal, deve-se anotar a medida da força de tração máxima correspondente ao movimento inicial relativo entre o bloco e o plano horizontal, sendo este valor igual à força de atrito estático máximo, onde ao se aplicar esta medida na Equação (13) obtém-se o coeficiente de atrito estático. Após o bloco iniciar o movimento, deve-se registrar o valor da força de tração no fio durante 130 mm de deslocamento do bloco com velocidade constante igual a  $(150 \pm 30)$  mm/min, onde a partir do método de integração obtém-se a intensidade de força de atrito cinético médio, a qual resultará, conforme a Equação (13) no coeficiente de atrito cinético. Em relação às superfícies das amostras de papel em contato, deve-se realizar no mínimo cinco medidas para cada par de faces em contato, com 95% de intervalo de confiança.

### 2.5.3 Método pino sobre disco

Outra configuração do tribômetro é o pino sobre um disco, conforme ilustrado na Figura 17, onde mede-se o atrito entre um pino, com terminação chata ou esférica e um disco em rotação. O pino encontra-se acoplado a uma alavanca rígida, onde a deflexão da mesma corresponde a medida da força de atrito.

Figura 17 – Tribômetro pino sobre disco.



Fonte: Butt, Graf e Kappl (2003).

Através do arranjo experimental ilustrado na Figura 17, pode-se determinar o coeficiente de desgaste de determinado material a partir do volume de material perdido pelo pino sobre o disco.

Com a evolução das tecnologias no século XX, tornou-se possível, com maior precisão e, conseqüentemente com maior complexidade, realizar medidas do atrito em escala micro e nanométrica, a fim de se obter um melhor entendimento sobre o fenômeno do atrito, tornando-se possível avaliar a validade das teorias macroscópicas do atrito de Leonardo da Vinci, Amonton e Coulomb.

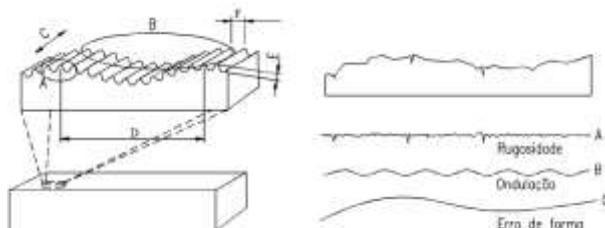
## 2.6 RUGOSIDADE BIDIMENSIONAL

A propriedade da rugosidade bidimensional refere-se à característica geométrica da superfície do papel sofrer um desvio de uma superfície plana ideal. Para o papel ou papelão, os desvios percebidos referentes à rugosidade apresentam-se em escala muito pequena, caracterizados por topografias na superfície, com a presença de picos e vales com dimensões na ordem de 0,01 mm a 2,0 mm na direção do plano do papel. (TSALAS, 1975).

Segundo Xu, Fleming e Pekarovicova (2005), a rugosidade superficial do papel classifica-se em componentes de macroescala ou microescala. Os componentes de macroescala caracterizam-se com dimensões superiores a  $10\ \mu\text{m}$ , devido à baixa dispersão das fibras, desestabilização iônica ou floculação, bem como um processo de calandragem insuficiente. Abaixo de  $10\ \mu\text{m}$  tem-se os componentes de microescala, devido à distribuição de partículas de pigmento, forma das partículas, tipo de colagem, condições de secagem e a massa do revestimento.

Na Figura 18 tem-se representado de forma simplificada os elementos que compõem a superfície de um material.

Figura 18 – Componentes da superfície de um material.



Fonte: Rosa (2006).

De acordo com a Figura 18, a partir do perfil real de uma superfície identificam-se três elementos constituintes, sendo a rugosidade, a ondulação e o erro de forma.

A rugosidade caracteriza-se por apresentar maior frequência de ocorrência, com menor espaçamento e com determinada amplitude  $E$ . A ondulação encontra-se associada a vibrações do sistema de produção ou tratamento térmico, ocorrendo com menor frequência em relação à rugosidade e com maior espaçamento  $F$ . O erro de forma encontra-se associado a não uniformidade das ondulações da superfície, o que caracteriza um desvio do padrão de uma superfície plana. Desta forma, devido ao fato da ondulação se sobrepor à rugosidade, deve-se realizar uma filtragem da imagem obtida para que se possa analisar o perfil de rugosidade de uma superfície, bem como determinar os parâmetros estatísticos da mesma. (ROSA, 2006).

### 2.6.1 Parâmetros estatísticos da rugosidade

Segundo Tsalas (1975), a partir da determinação de parâmetros estatísticos podem-se comparar a qualidade da superfície do papel de amostras semelhantes ou de processos distintos de fabricação.

A partir do sinal correspondente à rugosidade de uma superfície, conforme a Figura 19, pode-se determinar a máxima diferença entre o maior pico e vale, a média da diferença entre os cinco maiores valores de pico e vales, a rugosidade média e a raiz média quadrática da rugosidade.

Figura 19 – Sinal correspondente à rugosidade da superfície.



Fonte: Whitehouse (2003).

De acordo com a Figura 19 tem-se que a amplitude da rugosidade de pico a pico,  $R_t$ , corresponde à diferença entre o maior pico e o maior vale relativos aos sinais da rugosidade. (WHITEHOUSE, 2003).

Um parâmetro semelhante ao  $R_t$ , consiste na média aritmética da diferença entre os cinco picos e vales de maiores valores,  $R_z$ , conforme representado pela Equação (14):

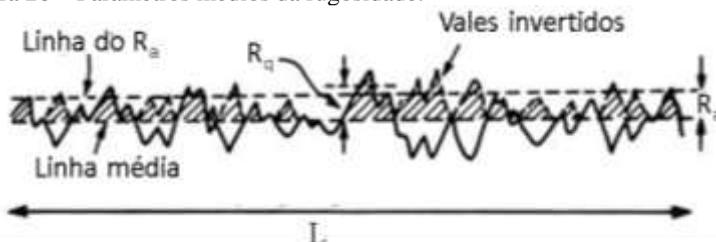
$$R_z = \frac{\sum_{i=1}^5 P_i - \sum_{i=1}^5 V_i}{5}, \quad (14)$$

onde  $P_i$  e  $V_i$  correspondem, respectivamente, aos maiores valores de pico e vale pertencentes à largura do sinal analisado.

De acordo com Whitehouse (2003), com o uso do parâmetro  $R_z$  tem-se uma minimização do efeito de picos ou vales de baixa representatividade, onde quando utilizados isoladamente obtém-se um resultado incorreto da rugosidade.

Segundo Whitehouse (2003), considera-se a rugosidade média,  $R_a$ , definida a partir de uma linha média de referência, conforme ilustra a Figura 20, como o parâmetro mais utilizado na análise do comportamento da rugosidade.

Figura 20 – Parâmetros médios da rugosidade.



Fonte: Whitehouse (2003).

De acordo com a Figura 20, considerando-se os valores das alturas em função da posição horizontal,  $z = f(x)$ , a linha média obtém-se a partir da igualdade da soma das áreas de vales e picos.

(TSALAS,1975). A partir desta linha média em determinado comprimento  $L$ , define-se a rugosidade média conforme a Equação (15):

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |z| dx . \quad (15)$$

De acordo com a Equação (15) e representado na Figura 20, o parâmetro  $R_a$  refere-se à média da área determinada pelos vales invertidos e picos em determinado comprimento amostral  $L$  na direção  $x$ .

Outro parâmetro referente à rugosidade, denominado de raiz quadrática média da rugosidade,  $R_q$ , define-se a partir da Equação (16):

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L z^2 dx} . \quad (16)$$

De acordo com Gadelmawla et al. (2002), o valor de  $R_q$  representa o desvio padrão da distribuição de alturas da superfície, sendo mais sensível, em relação ao  $R_a$ , para maiores desvios de altura em relação à linha média.

Para medir a rugosidade de superfícies aplicam-se métodos específicos para macrorrugosidades, como o Bendtsen e o Parker Print-Surf, e para as microrrugosidades, o perfilômetro e o microscópio de força atômica.

## 2.7 MÉTODOS CLÁSSICOS NA DETERMINAÇÃO DAS MACRORRUGOSIDADES

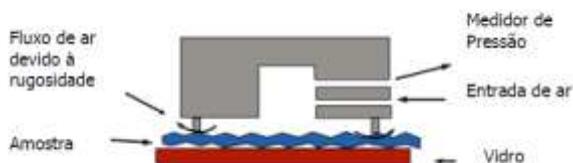
Os métodos clássicos na determinação das macrorrugosidades, como o Bendtsen e o Parker Print-Surf, fundamentam-se na medida da vazão de ar entre a folha de papel e uma superfície de referência.

### 2.7.1 Método Bendtsen

O método Bendtsen encontra-se relacionado com o método Bekk na determinação da lisura. No entanto, a direção do fluxo de ar é invertida, onde mede-se a intensidade do mesmo, sob condições definidas entre o anel, com uma cabeça de medição, e a superfície do papel a pressão constante. (HOLIK, 2006).

Na Figura 21 tem-se representado um esquema da medida da macrorrugosidade através do método Bendtsen.

Figura 21 – Esquema do método Bendtsen na medida da rugosidade.



Fonte: Santos (2009).

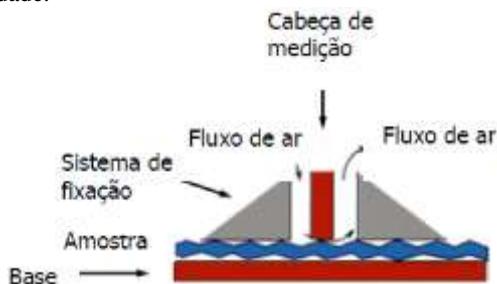
De acordo com a Figura 21, o princípio básico de funcionamento do método Bendtsen consiste na sobreposição de um copo invertido na superfície do papel, onde se introduz o ar no interior do copo com determinada pressão.

Caso a superfície do papel seja rugosa, tem-se uma vedação imperfeita entre o copo e a superfície, ocorrendo um fluxo de ar que fornece a medida indireta da macrorrugosidade em unidade de ml/min. (EK; GELLERSTEDT; HENRIKSSON, 2009).

### 2.7.2 Método Parker Print-Surf

De acordo com a norma TAPPI (2010), o método Parker Print-Surf (PPS) difere-se do Bendtsen devido ao fato de se obter as condições operacionais de medida mais próximas do processo de impressão, conforme ilustrado na Figura 22.

Figura 22 – Esquema do método Parker Print-Surf (PPS) na medida da rugosidade.



Fonte: Santos (2009).

Na Figura 22 tem-se um sistema de fixação, onde a cabeça de medição exerce determinada pressão no papel na ordem de grandeza do processo de impressão. Na fenda entre o sistema de fixação e a cabeça

de medição insere-se ar sobre pressão, onde a partir do fluxo de ar existente entre a cabeça de medição e a superfície da amostra calcula-se a rugosidade média em micrômetros,  $R_{a(PPS)}$ , conforme a Equação (17): (TAPPI, 2010):

$$R_{a(PPS)} = \left[ \frac{12\eta_{ar}bq_v}{l \Delta p} \right]^{1/3}, \quad (17)$$

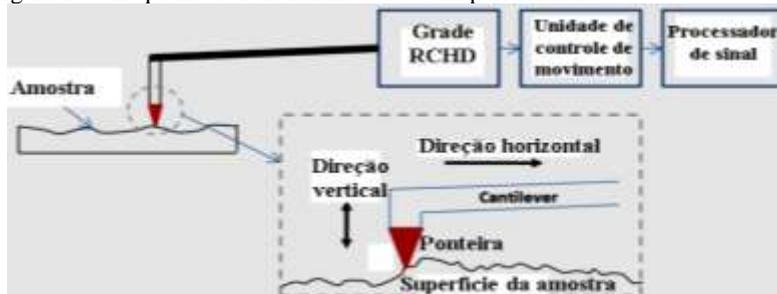
onde  $\eta_{ar}$  é a viscosidade do ar em condições ambientes,  $b$  a largura da medição,  $q_v$  o fluxo de ar,  $l$  o comprimento médio da região de medição e  $\Delta p$  a diferença de pressão através da região de medição.

Embora os métodos Bendtsen e PPS apresentem-se como técnicas de medidas da macrorrugosidade, não se pode observar o comportamento da morfologia da superfície do papel, principalmente no que se refere à homogeneidade. A partir desta constatação desenvolveram-se métodos experimentais, tais como a perfilometria mecânica de contato e, mais recentemente, o microscópio de força atômica para se obter, além da rugosidade média, outros parâmetros estatísticos de superfície e a respectiva imagem morfológica.

### 2.7.3 Perfilometria mecânica de contato

A perfilometria mecânica de contato fundamenta-se na varredura de uma ponteira de diamante sobre determinada superfície, onde o equipamento denomina-se de perfilômetro, conforme ilustra a Figura 23, sendo esta técnica muito aplicada na caracterização final de superfícies. (HAO, 2012).

Figura 23 – Esquema de funcionamento de um perfilômetro.



Fonte: Hao (2012).

Na Figura 23, a ponteira conectada a um cantilever move-se lateralmente com determinada distância e força de contato com a superfície da amostra. A partir do movimento vertical da ponteira, podem-se medir pequenas variações de alturas ao longo da superfície, na ordem de 10 nm a 1 mm. (HAO, 2012).

O raio da ponteira varia entre 20 nm a 25  $\mu\text{m}$ , sendo que a geometria da mesma funciona como um filtro das irregularidades com maior frequência no perfil de alturas da superfície analisada, onde quanto maior o raio ou inclinação da ponteira tem-se uma maior inibição das características de superfície. (KNEGT, 2003).

O movimento vertical da ponteira é convertido em sinal elétrico, o qual é transferido para um processador de sinal digital, onde todos os resultados são obtidos e mostrados através de um programa específico. As unidades de controle de movimento permitem ao operador do equipamento estabelecer, a partir de condições iniciais, o movimento da ponteira durante o processo de medida, onde pode-se monitorar o movimento vertical da ponteira através de uma grade de difração holográfica cilíndrica reflectiva (RCHD). (HAO, 2012).

Para se analisar as microestruturas pertencentes ao papel, no que se refere à determinação das microrrugosidades e das forças de travamento e intermolecular, aplica-se a técnica de microscopia de força atômica.

## 2.8 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

Em 1982 desenvolveu-se o microscópio de varredura de tunelamento (STM), por Binnig e colaboradores, com o qual se obtém de forma direta imagens tridimensionais de superfícies sólidas com resolução atômica.

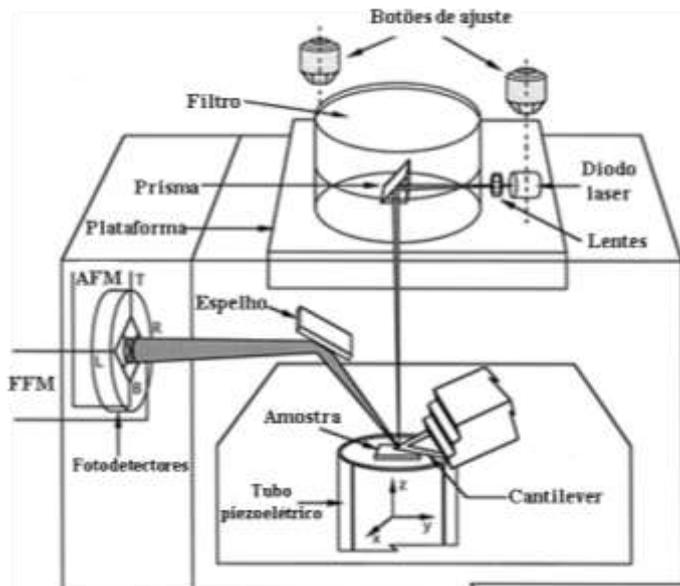
A partir do projeto do STM, em 1986 Binnig e colaboradores desenvolveram o microscópio de força atômica (AFM), capaz de se medir forças de intensidades muito pequenas, menores que 1 nN, entre a ponteira do AFM e a superfície de determinada amostra. (RUAN; BHUSHAN, 1995).

A verificação da correlação entre o atrito e as superfícies de contato é possível somente a partir da experimentação, isto é, a partir do uso de instrumentos capazes de informar as intensidades de força lateral e as microrrugosidades em escala nanométrica, onde o microscópio de força atômica (AFM) apresenta-se como uma técnica adequada para obterem-se imagens tridimensionais de superfícies de alta definição. (BHUSHAN, 1999).

### 2.8.1 Estrutura e funcionamento do AFM

Em termos de estrutura, o AFM consiste em basicamente de um cantilever com uma ponteira acoplada, um feixe de laser direcionado à ponta do cantilever, um tubo piezoelétrico e um conjunto de fotodetectores, conforme ilustrado na Figura 24.

Figura 24 – Estrutura básica de um AFM.



Fonte: Bhushan (1999).

De acordo com a Figura 24, a amostra encontra-se sobreposta no tubo piezoelétrico, o qual move a amostra com precisão no plano X-Y e na direção vertical Z. Um feixe de laser, emitido através do diodo laser, é direcionado através de um prisma até a extremidade do cantilever, o qual encontra-se inclinado cerca de  $10^\circ$  em relação à horizontal. Uma vez refletido o feixe do laser pela ponta do cantilever, tem-se o direcionamento do mesmo, através de um espelho, a um conjunto de quatro fotodetectores na forma de quadrante, transformando a intensidade do feixe luminoso em sinal elétrico proporcional as deflexões do cantilever durante o processo de varredura. O sinal diferencial entre os fotodetectores superior e inferior encontra-se relacionado à deflexão vertical do cantilever, enquanto o sinal

diferencial entre os fotodetectores dispostos lateralmente refere-se à torção do cantilever, provocada pela interação entre a superfície e a ponteira. (BHUSHAN,1999).

Quando se utiliza o AFM em alta definição, tem-se que a amostra se movimenta durante a varredura ao invés da ponteira, levando a minimização dos efeitos de vibração. No entanto já encontram-se no mercado AFMs com uma área de varredura maior, onde a ponteira move-se e a amostra encontra-se parada. (BHUSHAN, 1999).

Para obter uma resolução atômica com o AFM, a constante elástica do cantilever deve ser menor ou igual a 1N/m, sendo esta faixa menor que a existente entre os átomos. Em relação à ponteira conectada ao cantilever, a mesma apresenta formas variadas, com raio entre 10 nm a 100 nm. (BHUSHAN, 1999).

Dependendo do tipo de amostra a ser analisada, pode-se utilizar o AFM em três principais modos de operação, sendo o de contato, não contato e o intermitente.

### **2.8.2 Modos de operação do AFM**

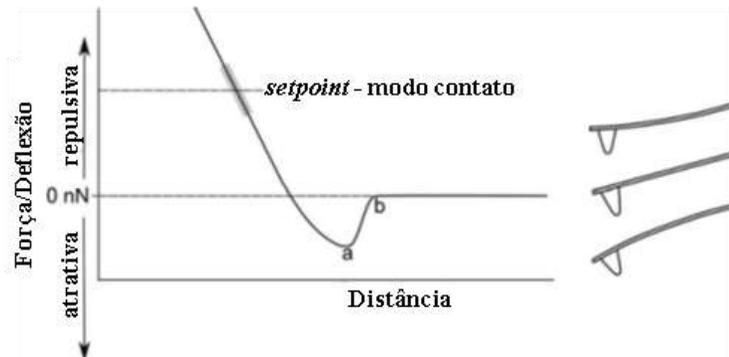
O modo de operação do AFM depende da força de interação existente entre a ponteira e a amostra onde, para forças repulsivas, tem-se o modo contato, para forças atrativas o modo não contato e no modo intermitente tem-se ambas as naturezas de força. (OLIVEIRA et al., 2012).

Inicialmente utilizou-se o AFM somente no modo contato, limitando os tipos de amostras para analisar, a variedade de experimentos e os tipos de dados que se deseja obter. Com o uso e aperfeiçoamento tecnológico do AFM, a partir de 1999, catalogaram-se em torno de 20 modos diferentes de operação, onde utiliza-se o AFM acoplado a outras técnicas como, por exemplo, a microscopia de varredura óptica de campo próximo (SNOM). (EATON; WEST 2010).

O modo contato foi o primeiro desenvolvido para o AFM, servindo de base para os demais modos com o qual se obtém imagens de altíssima resolução com rapidez e a deflexão do cantilever fornece diretamente a topografia da amostra. (EATON; WEST 2010).

No AFM obtêm-se as medidas da deflexão da extremidade do cantilever e da distância entre a ponteira e a amostra, conforme ilustrado na Figura 25, sendo que se pode converter em um diagrama de força versus distância.

Figura 25 – Diagrama de força/deflexão versus distância.



Fonte: Eaton e West (2010).

A partir da Figura 25, tem-se que quando a ponteira encontra-se muito distante da amostra,  $D \gg b$ , considera-se zero a deflexão do cantilever. Quando se aproxima a ponteira da amostra, observa-se inicialmente uma inclinação do cantilever para abaixo, em relação à linha zero de deflexão, caracterizando uma força de natureza atrativa. Neste caso, tem-se o modo não contato de operação do AFM, para uma distância entre a ponteira e a amostra entre 0,1 nm e 10 nm. (OLIVEIRA et al., 2012).

Para uma distância entre a ponteira e amostra menor que 0,5 nm, observa-se uma mudança na inclinação do cantilever até o momento em que o mesmo inclina-se na direção acima da linha zero de referência, indicando a existência de forças de natureza repulsiva entre a ponteira e a amostra, sendo esta a região de trabalho do AFM no modo contato. (OLIVEIRA et al., 2012).

Segundo Eaton e West (2010), no modo contato do AFM deve-se avaliar a possibilidade de uma possível danificação, ou deformação, da superfície da amostra e/ou da ponteira durante o processo de varredura e a existência da força lateral entre a ponteira e a amostra, além da força normal; devido ao contato direto entre a ponteira e a amostra, onde a natureza de constituição da amostra pode afetar os resultados obtidos.

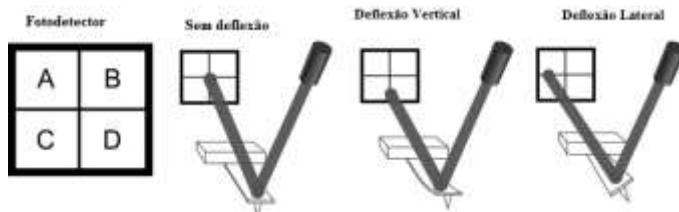
No modo contato do AFM, para coletar dados referentes à topografia e força lateral, tem-se o acionamento do sistema de realimentação com a finalidade de manter a deformação do cantilever constante. Dependendo do tipo de amostra a ser analisada, o operador do AFM deve informar, via software, o valor da força normal desejada,

denominado de *set-point*. Devido ao fato do sistema de realimentação do AFM não apresentar uma resposta instantânea, tem-se uma pequena variação na deflexão vertical do cantilever durante o processo de obtenção da imagem, conforme indicado na Figura 25. (EATON; WEST, 2010).

A variação no eixo z da cerâmica piezoelétrica, para manter o *set-point* constante, corresponde à topografia da amostra, onde plota-se este sinal em função da distância, formando o diagrama da altura no modo contato do AFM.

Além da deflexão vertical do cantilever, pode-se medir a deflexão lateral do mesmo, estando este sinal relacionado à força lateral e, conseqüentemente, à força de atrito. Para se medir as pequenas deflexões do cantilever, tanto vertical quanto lateral, se faz uso do princípio da alavanca óptica, conforme ilustrado na Figura 26.

Figura 26 – Esquema de detecção óptica da deflexão vertical e lateral do cantilever.

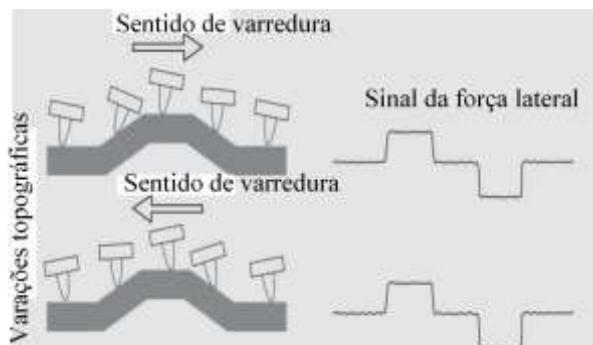


Fonte: Eaton e West (2010).

De acordo com a Figura 26, tem-se um fotodetector em forma de quadrante, onde a diferença no sinal entre os segmentos superior e inferior,  $(A + B) - (C - D)$ , refere-se à deflexão vertical do cantilever. No caso da deflexão lateral do cantilever, realiza-se a medida a partir da diferença entre os segmentos na direita e da esquerda, sendo  $(B + D) - (A + C)$ . Deve-se observar que para cada medida realizada no AFM, seja da altura ou força lateral, tem-se o registro, em forma de imagem, do movimento de ida e volta do cantilever durante a varredura. No caso da deflexão lateral, devem-se salvar as imagens de ambos os sentidos de varredura do cantilever para que se possam compreender as propriedades de atrito da amostra a ser analisada.

Nas Figuras 27 e 28 tem-se representada a relação entre o sentido do movimento de varredura do cantilever e o sinal da força lateral obtido, respectivamente, para variações na topografia e na composição de materiais diferentes presentes na amostra. (EATON; WEST, 2010).

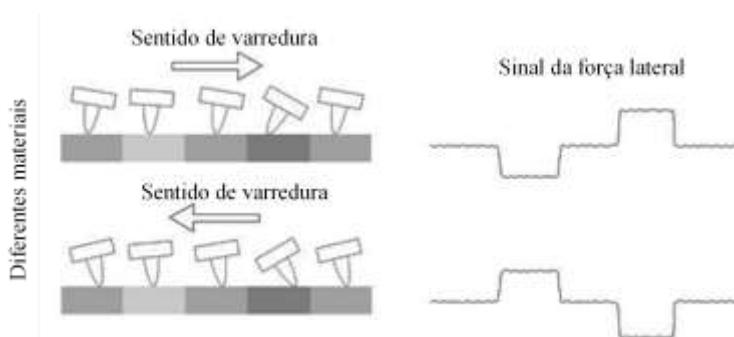
Figura 27 – Relação entre o sentido do movimento do cantilever e o sinal da força lateral devido a variações na topografia.



Fonte: Eaton e West (2010).

De acordo com a Figura 27, quando o cantilever se desloca para a direita, ao encontrar uma elevação na topografia, tem-se um aumento na torção do mesmo, resultando no aumento do sinal de força lateral, obtendo-se o mesmo comportamento no sentido inverso de varredura. Ao subtrair o sinal da força lateral referente ao sentido de varredura para direita do obtido para a esquerda, tem-se como resultado um sinal praticamente sem contraste. Isto significa que independente do sentido do movimento do cantilever, durante a varredura, com a mudança da topografia não há variação significativa no sinal da força lateral. (EATON; WEST, 2010; RUAN; BHUSHAN, 1995).

Figura 28 – Relação entre o sentido do movimento do cantilever e o sinal da força lateral em regiões com diferentes materiais na topografia.



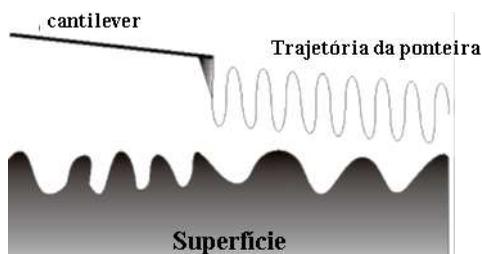
Fonte: Eaton e West (2010).

Na Figura 28, as regiões mais escuras referem-se a um atrito maior entre a ponteira e a amostra em relação às regiões mais claras. Quando o cantilever se desloca para a direita tem-se um aumento na torção ao atingir a região de maior atrito ao final da varredura. No movimento de retorno do cantilever, tem-se esta mesma região de maior atrito registrada no início da varredura, resultando em um sinal de força lateral oposto ao obtido durante o movimento de ida do cantilever. Subtraindo os sinais de força lateral nos diferentes sentidos de movimento do cantilever, obtêm-se informações referentes ao atrito, entre a ponteira e a amostra, e de diferentes substâncias constituintes da amostra. (EATON; WEST, 2010).

O modo intermitente de operação do AFM assemelha-se ao modo contato, mas difere do mesmo em relação ao fato da ponteira entrar em contato de forma sutil e periódica com amostra, com frequência igual à de ressonância do cantilever, onde a distância entre a ponteira e a amostra varia entre 0,5 nm a 2 nm, conforme ilustra a Figura 29.

Devido ao menor tempo de contato com a amostra, no modo intermitente tem-se uma redução significativa na medida da força lateral, sendo o mesmo utilizado preferencialmente em amostras macias ou com estruturas fracamente ligadas à superfície. (OLIVEIRA et al., 2012).

Figura 29 – Modo intermitente de operação do AFM.



Fonte: Oliveira et al. (2012).

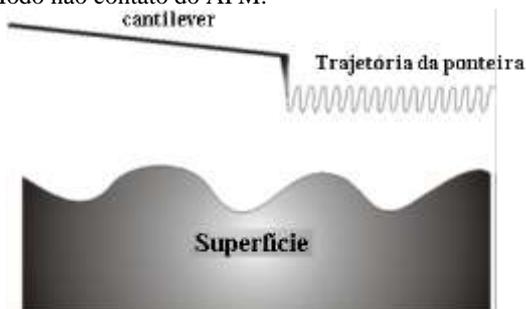
Segundo Oliveira et al. (2012), no modo intermitente pode-se obter dois tipos de contrastes diferentes de imagens, sendo a imagem de amplitude e a de fase. Na imagem de amplitude, o circuito de realimentação ajusta o eixo z da cerâmica piezoelétrica para que a amplitude de oscilação do cantilever seja constante. As tensões necessárias para manter a amplitude constante são compiladas para uma

imagem denominada de erro de sinal, obtendo-se um elevado contraste na característica da superfície.

A imagem de fase obtém-se a partir da diferença de fase entre as oscilações do cantilever e o sinal de excitação, podendo-se atribuí-las às diferentes propriedades dos materiais, tais como composição química, adesão e atrito. (OLIVEIRA et al., 2012).

Quando a ponteira do cantilever não toca a superfície da amostra, isto é, para distâncias entre 0,1 nm a 10 nm, tem-se o modo não contato de operação do AFM, conforme ilustra a Figura 30. (OLIVEIRA et al., 2012).

Figura 30 – Modo não contato do AFM.



Fonte: Oliveira et al. (2012).

De acordo com a Figura 30, no modo não contato do AFM, as forças de van der Waals são predominantes na interação entre a ponteira e a superfície, sendo que o cantilever oscila próximo à frequência de ressonância do cantilever enquanto realiza a varredura.

A maioria das amostras, exceto as que se encontram em ultra vácuo ou numa câmara de ambiente controlado, apresentam-se com algum líquido absorvido na sua superfície, onde mede-se a topografia da superfície por meio de um circuito fechado de realimentação para monitorar mudanças na amplitude devido às forças de atração entre a ponteira e a amostra. (OLIVEIRA et al. , 2012).

No modo não-contato do AFM, tem-se a vantagem de aumentar a vida útil da ponteira devido a aplicação de pequenas intensidades de força, na ordem de  $10^{-12}$  N. Entretanto, apresentam-se algumas desvantagens, tais como a baixa resolução, a possibilidade de interferência na oscilação devido à presença de contaminantes na superfície da amostra e para se obter uma melhor imagem necessita-se de um sistema de ultra vácuo. (OLIVEIRA et al. , 2012). Para realizar a

escolha do modo de operação do AFM, deve-se analisar o tipo de superfície, bem como a dureza e viscosidade da amostra, onde podem-se realizar medidas referentes à rugosidade superficial da amostra e da força de atrito desta com a extremidade da ponteira.

### **2.8.3 Técnicas de medidas com o AFM**

Através do AFM, podem-se obter medidas referentes à topografia, tendo como resultado a rugosidade média, a força lateral entre a ponteira e a superfície do papel e o módulo de elasticidade.

#### **2.8.3.1 Medida da rugosidade da superfície**

A medida da rugosidade bidimensional com o AFM obtém-se a partir da imagem de topografia de determinada superfície.

A imagem de topografia da superfície da amostra encontra-se relacionada com a deflexão vertical do cantilever, devendo-se manter constante a força normal entre a ponteira e a amostra. Neste caso utiliza-se um circuito de realimentação para modular a tensão aplicada na cerâmica piezoelétrica, ajustando a altura do mesmo para que a deflexão vertical do cantilever permaneça constante durante a varredura. (BHUSHAN, 1999). A variação na altura da cerâmica piezoelétrica fornece de forma direta as medidas de altura da topografia da superfície, onde por métodos estatísticos obtém-se a rugosidade de determinada área de varredura.

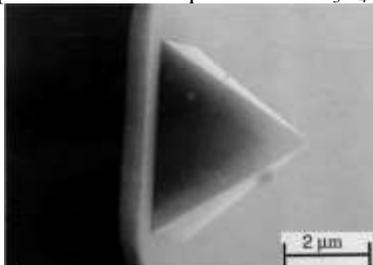
Para obter as imagens de topografia da amostra podem-se utilizar vários modos de operação do AFM como, por exemplo, o intermitente e o de contato.

Segundo Bhushan (1999), ao utilizar o modo intermitente para obter as imagens de topografia, tem-se durante a varredura da cerâmica piezoelétrica o cantilever vibrando com frequência próxima à de ressonância, na faixa de 70 Hz a 400 Hz, com uma amplitude oscilando entre 20 nm e 100 nm na direção vertical e um circuito de realimentação para manter a força normal constante. A elevada amplitude de oscilação tem por finalidade evitar a aderência da ponteira do cantilever na amostra.

Para obter imagens de topografia no modo contato, geralmente utiliza-se uma ponteira com geometria piramidal de base quadrada de nitreto de silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), conforme mostra a Figura 31, a qual encontra-se fixada em um cantilever, com constante elástica vertical em torno de 0,5 N/m, com carga normal aproximadamente igual a 10 nN e as

medidas de atrito realizam-se na faixa de 10 nN a 150 nN. (BHUSHAN, 1999).

Figura 31 – Ponteira piramidal de base quadrada de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

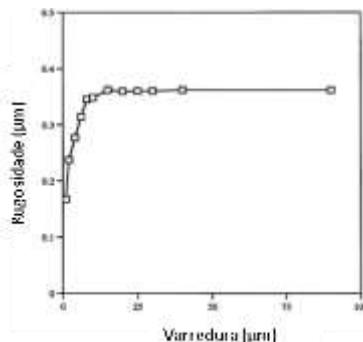


Fonte: Bhushan (1999).

Na Figura 31, a partir de um microscópio eletrônico de varredura, pode-se observar com detalhes a junção entre a ponteira piramidal de base quadrada fixada no cantilever. Ao realizar medidas de rugosidade, a ponteira executa uma varredura sobre a amostra num padrão triangular, sendo que a velocidade de varredura depende da área e frequência de varredura. No caso do AFM, conforme a Figura 24, pode-se realizar varreduras de  $0,7 \mu\text{m}$  a  $125 \mu\text{m}$ , com taxa máxima de varredura igual a 122 Hz, com a aquisição de  $256 \times 256$  pontos por imagem. Neste caso, a resolução da imagem é aproximadamente igual à largura de varredura por 256, onde preferencialmente deve-se utilizar o sentido de varredura perpendicular ao cantilever. (BHUSHAN, 2013).

Quando se realizam medidas de rugosidade de determinada região da superfície, percebe-se que a mesma aumenta até determinado limite com a área de varredura do AFM, conforme ilustra a Figura 32.

Figura 32 – Comportamento da rugosidade em função da área de varredura obtida com AFM.



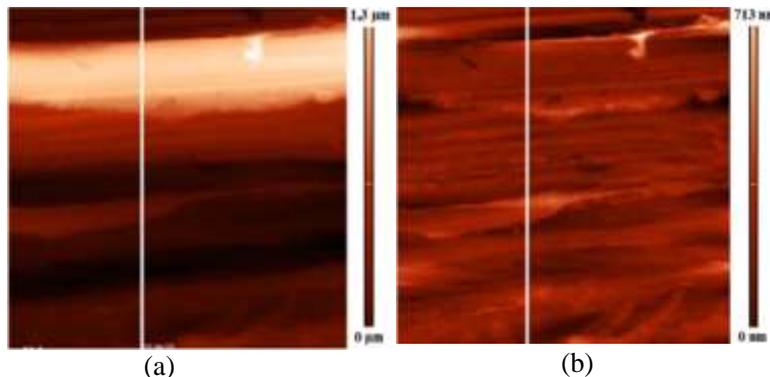
Fonte: Bhushan (2013,).

De acordo com a Figura 32, percebe-se que a partir de uma área de varredura aproximadamente igual a  $25 \mu\text{m}$ , para uma mesma região selecionada para análise, tem-se o valor da rugosidade constante. Desta forma, segundo Bhushan (2013), devem-se efetuar medidas da rugosidade com uma área de varredura grande o suficiente para fornecer um resultado estatístico mais significativo para a região selecionada.

Depois da aquisição das imagens de topografia com o AFM, pode-se aplicar o processamento de nivelamento e a subtração de fundo, mas com o devido cuidado de não se perder importantes informações da imagem original. (EATON; WEST, 2013).

No estudo realizado por Santos (2008), ao realizar o nivelamento e a subtração de um polinômio de primeira ordem, denominado de tratamento *flatten*, para uma amostra extremamente rugosa, tem-se uma alteração significativa na magnitude da rugosidade média, conforme ilustra a Figura 33.

Figura 33 – Comparação entre imagens obtidas no AFM sem e com aplicação de nivelamento e a subtração de um polinômio de primeira ordem.



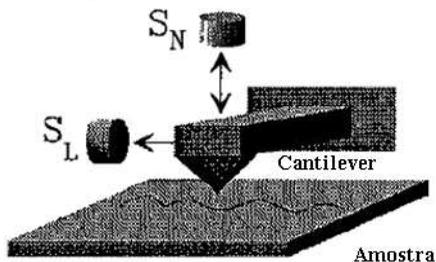
Fonte: Santos (2008, p. 42).

Na Figura 33a tem-se representada a imagem original, com rugosidade média igual a 322 nm, enquanto na Figura 33b realizou-se a aplicação de nivelamento e subtração de um polinômio de primeira ordem, obtendo-se uma rugosidade média igual a 39 nm. (SANTOS, 2008).

### 2.8.3.2 Medida da força de atrito

Em 1987, Mate e colaboradores, modificou-se pela primeira vez um microscópio de força atômica (AFM) para medir a força de atrito em escala nanométrica em resposta às forças somente laterais, conforme ilustra a Figura 34. (BHUSHAN, 1999).

Figura 34 – Método AFM para medir a força de atrito.

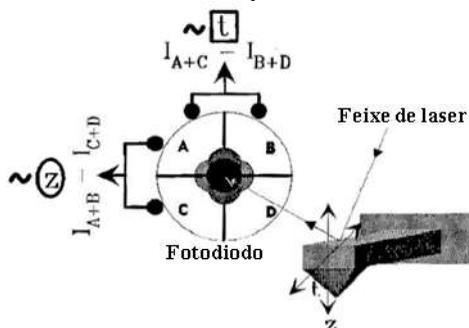


Fonte: Overney e Meyer (1993).

Para se obter as medidas combinadas de força normal e lateral utilizam-se dois métodos, sendo a medida bidirecional com dois sensores ou somente com um sensor. Na Figura 34 têm-se dois feixes de laser independentes incidindo sobre a extremidade do cantilever, onde detecta-se a deflexão lateral do cantilever, feito a partir de um fio de tungstênio, através de um interferômetro óptico (SL) posicionado lateralmente. (OVERNEY; MEYER, 1993).

Quando se utiliza somente um sensor para se medir a deflexão normal e a força lateral, durante o deslizamento entre a ponteira e a amostra, utiliza-se o arranjo de fotodetectores em forma de quadrante, conforme ilustrado na Figura 35.

Figura 35 – Fotodetectores em forma de quadrante.



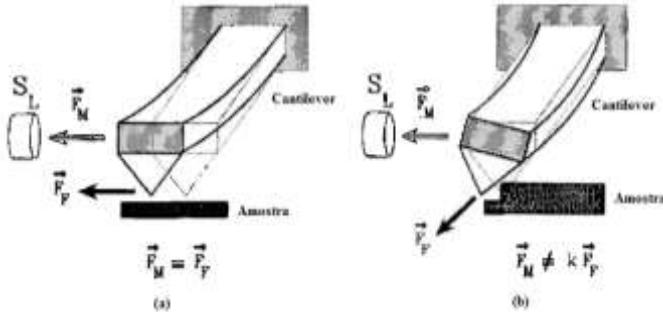
Fonte: Overney e Meyer (1993).

De acordo com a Figura 35, com a torção do cantilever tem-se a reflexão do feixe de laser direcionado para fora do plano definido entre o feixe de laser incidente e a reta normal ao cantilever sem o efeito da torção. Esta diferença na intensidade do feixe de laser,  $I_{A+C}$  e  $I_{B+D}$ , recebido nos quadrantes esquerdo e direito do fotodetector, encontra-se relacionada à torção do cantilever e, conseqüentemente, à magnitude da força de atrito, enquanto a deflexão normal do cantilever encontra-se relacionada com a diferença de intensidade dos sinais  $I_{A+B}$  e  $I_{C+D}$ . (BHUSHAN, 1999).

Considerando que o cantilever desliza sobre uma superfície perfeitamente plana, a força de deflexão  $F_m$  na direção do deslizamento é igual à força de atrito  $F_F$  onde, neste caso, o sensor SL, conforme ilustrado na Figura 36a, atua como um instrumento para monitorar a força lateral real.

Quando a varredura ocorre em regiões com degraus, conforme a Figura 36b, originam-se elevados torques sobre a ponteira do cantilever, fazendo com que altere a direção de deslizamento e o sensor estático posicionado paralelamente não realiza a medida do mesmo. Neste caso, pode-se recalcular a força lateral caso a geometria do cantilever seja exatamente conhecida. (OVERNEY; MEYER, 1993).

Figura 36 – Movimento do cantilever sobre uma superfície plana e sobre um degrau.



Fonte: Overney e Meyer (1993).

A medida da força normal à superfície, devido à deflexão vertical do cantilever, obtém-se a partir da deflexão do cantilever normal à superfície,  $Z_c$ , versus a distância entre a ponteira e a amostra,  $D$ , conforme indicado na Figura 37. Neste caso, deve-se converter a unidade de distância de deslocamento vertical do cantilever,  $Z_c$ , para unidade de força a partir da Equação (18), a qual deriva-se da lei de Hooke (BUTT; CAPPELLA; KAPPL, 2005):

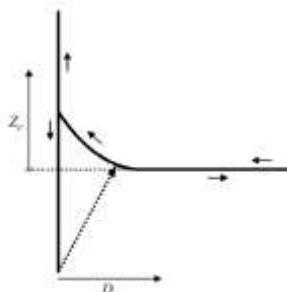
$$F_N = k_c Z_c, \quad (18)$$

onde  $k_c$  corresponde à constante elástica do cantilever e  $D$  à distância de separação entre a amostra e a ponta, conforme a Equação (19):

$$D = Z_p + Z_c, \quad (19)$$

onde  $Z_p$  corresponde à posição vertical do transdutor piezoelétrico.

Figura 37 – Gráfico da deflexão da alavanca versus altura total.



Fonte: Butt, Capella e Kappl (2005).

A medida da deflexão do cantilever realiza-se através de método óptico, a partir da emissão de um feixe de laser na extremidade do cantilever, onde monitora-se o feixe refletido por um fotodetector. Quando se aplica uma força sobre a ponteira, o cantilever sobe e o feixe de laser refletido desloca-se com um ângulo igual ao dobro da taxa  $\frac{dZ_c}{dx}$ . Para um cantilever com uma secção retangular de largura  $w$ , comprimento  $L_c$  e espessura  $t_c$ , a taxa de deflexão vertical do cantilever calcula-se a partir da Equação (20) (BUTT; CAPPELLA; KAPPL, 2005):

$$\frac{dZ_c}{dX} = \frac{6F_N L_c^2}{Ewt_c^3}, \quad (20)$$

onde  $E$  corresponde ao módulo de Young do material do cantilever e  $F_N$  à força aplicada na ponta da alavanca na direção normal.

O sinal detectado pelo fotodetector é proporcional à variação da inclinação do cantilever, onde a deflexão determina-se a partir da Equação (21):

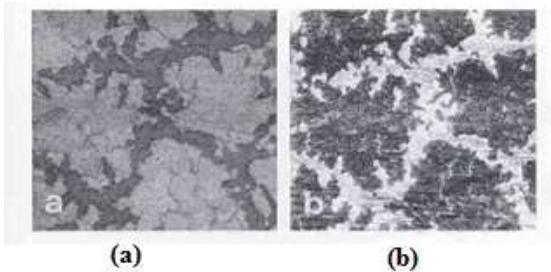
$$Z_c = \frac{4FL_c^2}{Ewt_c^3} = \frac{2}{3}L_c \frac{dZ_c}{dX}. \quad (21)$$

Usualmente o transdutor piezoelétrico move-se com velocidade constante na subida e descida, onde a posição varia de acordo com uma função triangular. Para se analisar os efeitos dinâmicos no experimento de força, a condição de contorno mais simples ocorre quando se considera uma velocidade de aproximação ou afastamento constante do

transdutor. Em valores elevados de velocidades, o cantilever pode vibrar cada vez que ocorrer variação na direção do movimento onde, desta forma, nenhum sinal deve ser obtido da deflexão do cantilever. Para ser capaz de se obter as curvas da força, para uma frequência mais elevada, aplica-se uma tensão senoidal no transdutor piezoelétrico, obtendo-se uma curva posição versus tempo também senoidal. Na faixa de frequência entre 100 Hz a 1 kHz, abaixo da frequência de ressonância do cantilever, assume-se que a alavanca se encontra na deflexão de equilíbrio durante todo o tempo. (BUTT; CAPPELLA; KAPPL, 2005).

Na Figura 38 tem-se representado mapas de forças de atrito, obtidos com o AFM, para regiões de  $C_{60}$  cristalino em substrato de GeS(001), onde as áreas obscuras representam região de baixo atrito e os mais brilhantes de alto atrito, sendo as intensidades da força normal nas Figuras 38a e 38b respectivamente iguais a 6,7 nN e 30nN.

Figura 38 – Mapas de forças de atrito para ilhas de  $C_{60}$  cristalino em substrato de GeS(001) obtidas com AFM.



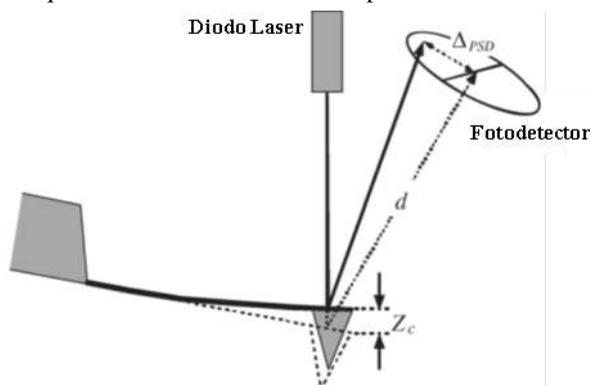
Fonte: Torres (2001).

Analisando as Figuras 38a e 38b, observa-se que com o aumento da força normal tem-se uma redução na força de atrito, violando, desta forma, a lei de Amonton-Coulomb.

#### 2.8.4 Relação entre a deflexão do cantilever e o sinal óptico

Para medir a deflexão do cantilever, utiliza-se o método da alavanca óptica, onde um feixe de laser incide sobre a ponta do cantilever, sendo o feixe refletido monitorado por um detector sensível à posição, conforme ilustra a Figura 39. (BUTT; CAPPELLA; KAPPL, 2005).

Figura 39 – Esquema do método da alavanca óptica.



Fonte: Butt, Cappella e Kappl (2005).

Na Figura 39, quando se aplica uma força na ponteira ocorre a deflexão do cantilever, onde o feixe de laser desloca-se com um ângulo igual ao dobro da taxa  $\frac{dZ_c}{dx}$ . Considerando que o fotodetector se encontra a uma distância  $d$  do cantilever, o deslocamento do laser sobre o fotodetector,  $\Delta_{PSD}$ , determina-se a partir da Equação (22) (BUTT; CAPPELLA; KAPPL, 2005):

$$\Delta_{PSD} \approx 2d \cdot tg\alpha = \frac{FL^2d}{EI_c}, \quad (22)$$

onde  $I_c$  corresponde ao momento de inércia do cantilever.

Desta forma pode-se relacionar a deflexão do cantilever com o deslocamento do feixe de laser no fotodetector, conforme a Equação (23):

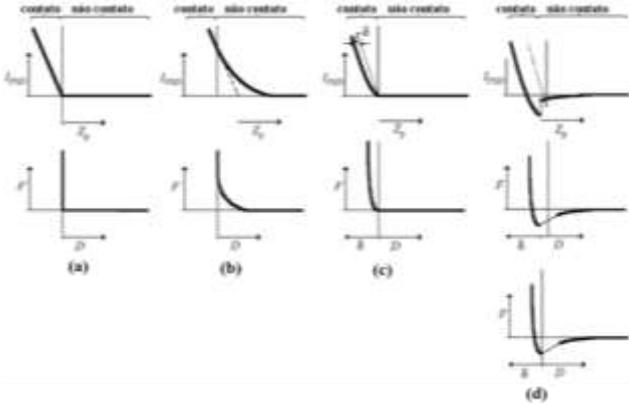
$$Z_c = \frac{FL_c^3}{3EI_c} = \frac{\Delta_{PSD}L_c}{3d}. \quad (23)$$

De acordo com a Equação (23), obtém-se uma elevada sensibilidade em  $Z_c$  quando as dimensões do cantilever são menores quando comparada à distância  $d$  ao fotodetector. (BUTT; CAPPELLA; KAPPL, 2005).

Para se obter o perfil de força na superfície a ser analisada, deve-se conhecer primeiramente a relação entre a corrente no fotodetector,  $I_{PSD}$ , e a altura do transdutor piezoelétrico,  $Z_p$ , onde devem-se converter estas grandezas em unidades de força e distância total entre a ponteira e

o transdutor. Entretanto, para esta conversão, deve-se conhecer a sensibilidade e a distância zero. Praticamente, a parte linear do regime de contato assume-se como distância zero, enquanto a inclinação refere-se à sensibilidade, conforme ilustra a Figura 40.

Figura 40 – Conversão da curva  $I_{PSD}$  versus  $Z_p$  em  $F_N$  versus  $D$ .



Fonte: Butt, Cappella e Kappl (2005).

Na Figura 40a, na ausência de força entre a ponteira e a superfície, considerando a ponteira do AFM e a amostra como materiais infinitamente rígidos, no diagrama de força versus distância observa-se que a região de força igual a zero refere-se ao não contato entre a ponteira do AFM e a superfície, enquanto a região com inclinação linear refere-se ao regime de contato. A linha zero de força, sem contato, define a deflexão zero do cantilever. A partir do aumento linear do contato obtém-se a sensibilidade,  $S$ , conforme a Equação (24):

$$S = \frac{\Delta I_{PSD}}{\Delta Z_p} . \quad (24)$$

Dividindo-se o sinal do fotodetector pela sensibilidade, obtém-se a deflexão do cantilever, conforme a Equação (25):

$$Z_c = \frac{I_{PSD}}{S} . \quad (25)$$

Substituindo a Equação (25) na Equação (18), obtém-se a relação entre o sinal do fotodetector e a força normal, conforme a Equação (26):

$$F_N = k_c \frac{I_{PSD}}{S}. \quad (26)$$

De acordo com a Figura 40a, quando não há o contato entre a ponteira e a amostra tem-se a força normal igual a zero e  $D = Z_p$ , enquanto no contato tem-se  $Z_p = -Z_c$ , tendo como resultado  $D$  igual a zero.

Na Figura 40b, considerando-se uma força repulsiva entre a ponteira e a superfície com decaimento exponencial e os materiais infinitamente rígidos, consegue-se distinguir facilmente as regiões de contato e não contato. A sensibilidade obtém-se a partir da parte linear de contato, a qual não apresenta decaimento exponencial na curva de força.

A deflexão zero determina-se a partir de uma grande distância entre ponteira e a superfície, isto é, no não contato, onde pode-se desconsiderar qualquer intensidade de força de interação. No ponto de contato, onde  $Z_p \equiv 0$ , extrapola-se em dois regimes lineares. Para realizar a extrapolação com precisão, deve-se registrar as curvas de força a partir de uma grande distância e também quando se aplica uma força relativamente elevada. O grau de extrapolação determina o erro na distância igual a zero. A menos intensa e menor variação na força de repulsão é o maior regime linear das curvas de força, onde pode-se definir com maior precisão a distância zero. Na região de não contato da curva tem-se a relação entre a distância  $D$  e a força normal, conforme a Equação (27):

$$D = Z_p + \frac{F_N}{k_c}. \quad (27)$$

Para a região de contato entre a ponteira e a superfície tem-se  $Z_p = -Z_c$  e  $D$  igual a zero.

Na Figura 40c, considerando-se a ponteira e a amostra como materiais deformáveis, na ausência de força entre as superfícies, tem-se, neste caso, uma dificuldade em descrever a parte de contato, pois se ocorrer deformação da ponteira ou da amostra, a curva de força geralmente não é linear. Considerando-se uma ponteira esférica e uma amostra perfeitamente plana em contato perfeitamente elástico, ambos feitos do mesmo material, pode-se aplicar modelo de Hertz, conforme a Equação (28):

$$F_N = \delta^{\frac{2}{3}} 2E \sqrt{r_p} / 3(1 - \nu^2), \quad (28)$$

onde  $\delta$  corresponde a deformação da superfície da amostra devido a ação da ponteira do AFM,  $E$  o módulo de Young,  $r_p$  o raio da ponteira e  $\nu$  o coeficiente de Poisson.

Para valores de carga elevados, tem-se que a variação na indentação é muito menor que a deflexão do cantilever. Neste caso, pode-se determinar a sensitividade a partir da Equação (29):

$$\Delta Z_c \approx \frac{\Delta F_N}{k_c}. \quad (29)$$

Caso não possa desprezar a indentação, devem-se discutir as curvas de força específicas e aplicar um modelo apropriado para descrevê-la, como no caso de amostra de células, gotas ou microcápsulas. (BUTT; CAPPELLA; KAPPL, 2005).

Considera-se a distância zero entre a ponteira e a superfície quando a medida se encontra na ordem de grandeza atômica onde, de acordo com Butt, Cappella e Kappl (2005), deve-se considerar a indentação, ao invés da distância, quando se estabelece o contato. Desta forma, deve-se considerar na abscissa os parâmetros da distância antes do contato e a indentação após estabelecer o contato.

Na Figura 40d, considerando-se a ponteira e a amostra como materiais deformáveis, com a presença de força entre as superfícies, pode-se obter uma significativa deformação das mesmas, sendo este um caso típico em materiais macios. Mesmo para materiais relativamente duros, as forças de adesão e atração podem causar um erro, onde torna-se muitas vezes difícil determinar com precisão onde se estabelece o contato entre a ponteira e a amostra. (BUTT; CAPPELLA; KAPPL, 2005). Quando a ponteira se aproxima da superfície sólida, sendo atraída por forças de van der Waals, a certa distância, onde o gradiente da atração pode exceder a constante elástica do cantilever, percebe-se um salto abrupto do mesmo. Portanto, a distância total do salto define-se como a soma do salto inicial, causado por fortes forças atrativas entre superfícies, com a indentação devido à adesão e a deformação da ponta e da amostra. Neste caso, para se determinar a distância zero, deve-se desconsiderar a indentação causada pela adesão.

## 2.8.5 Propriedades mecânicas do cantilever

Considera-se o cantilever como o principal elemento do AFM, onde a performance do equipamento encontra-se dependente das propriedades mecânicas do mesmo. Os cantilevers comerciais compõem-se tipicamente de silício ou nitreto de silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), sendo cobertos por uma camada de óxido de 1 a 2 nm de espessura. Suas propriedades mecânicas caracterizam-se através da constante elástica  $k_c$  e a frequência de ressonância  $\nu_o$ , calculadas a partir das dimensões do cantilever. Considerando-se uma sessão transversal retangular do cantilever, a Equação (30) representa o cálculo da constante elástica (BUTT; CAPPELLA; KAPPL, 2005):

$$k_c = \frac{F}{Z_c} = \frac{Ewt_c^3}{4L_c^3}. \quad (30)$$

A sensibilidade do cantilever na medida de  $Z_c$  encontra-se associada à baixa constante elástica ou a taxa  $t_c/L_c$ .

Outra característica importante do cantilever retangular consiste na frequência de ressonância  $\nu_o$ , a qual determina-se a partir da Equação (31), na qual considera-se a ponteira localizada na extremidade do cantilever.

$$\nu_o = \frac{0,1615t_c}{L^2} \sqrt{\frac{E}{\rho_c}}, \quad (31)$$

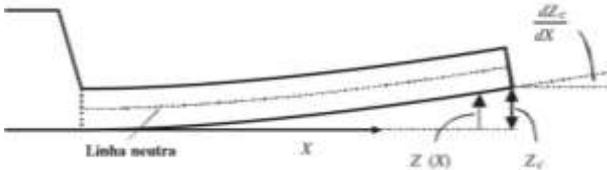
onde  $\rho_c$  corresponde a densidade do material que constitui o cantilever retangular.

Segundo Butt, Cappella e Kappl (2005), para uma alta sensibilidade, devem-se construir cantilevers com alta frequência de ressonância e de pequenas dimensões. Quando feitos de alumínio ou nitreto de silício, a frequência de ressonância aproxima-se de 2 MHz no ar. Outra característica importante refere-se a área do cantilever. Esta não pode ser muito pequena, pois dificulta a fabricação da ponteira, sobre a qual incide o feixe de laser. No que se refere à atenuação da relação sinal-ruído, utilizam-se um conjunto de lentes no ajuste do feixe de laser incidente em determinada região do cantilever.

### 2.8.5.1 Modelo do cantilever

Quando aplica-se uma força vertical na extremidade do cantilever, conforme a Figura 41, pode-se calcular a constante elástica da mola, bem como relacionar a deflexão e a inclinação do cantilever.

Figura 41 – Comportamento do cantilever submetido a uma força vertical na extremidade.



Fonte: Butt, Cappella e Kappl (2005).

De acordo com a Figura 41, tem-se a coordenada  $x$  sobre a linha da base do cantilever, quando o mesmo não sofre deflexão,  $Z(x)$  a deflexão em função da posição  $x$  e  $Z_c$  a deflexão na extremidade do cantilever.

Quando se aplica uma força na extremidade do cantilever, tem-se como consequência a variação na forma. Considerando-se um cantilever de formato retangular e homogêneo, tem-se a linha neutra localizada no centro, onde para descrever o modelo utiliza-se uma função  $Z(x)$ , sendo que na ausência de uma força externa obtém-se  $Z(x) = 0$ .

Considerando-se a condição de equilíbrio, tem-se o torque da força vertical em determinada posição  $x$  igual à reação elástica do cantilever devido à compressão na superfície superior e a tensão na inferior do cantilever, conforme descrito pelas Equações (32) e (33):

$$F(L_c - X) = EI_c \frac{\partial^2 Z}{\partial x^2}, \quad (32)$$

$$I_c = \frac{wt_c^3}{12}, \quad (33)$$

onde  $I_c$  corresponde ao momento de inércia do cantilever com geometria retangular em relação ao eixo de simetria.

Considerando-se a secção transversal do cantilever constante em toda sua extensão e aplicando as condições de contorno,  $Z(0) = 0$  e

$\left. \frac{dz}{dx} \right|_{x=0} = 0$ , na Equação (32), obtém-se a deflexão do cantilever em função da posição  $x$ , conforme mostra a Equação (34):

$$Z = \frac{F}{2EI_c} \left( L_c x^2 - \frac{x^3}{3} \right). \quad (34)$$

A partir da Equação 34, para  $X = L_c$  tem-se como resultado a deflexão da alavanca na extremidade, conforme a Equação (35):

$$Z_c = \frac{FL_c^3}{3EI_c}. \quad (35)$$

Derivando a Equação (34) em relação à  $x$ , no ponto  $x = L_c$ , obtém-se a inclinação da ponta do cantilever, conforme a Equação (36):

$$\frac{dZ_c}{dx} = \frac{FL_c^2}{3EI_c}. \quad (36)$$

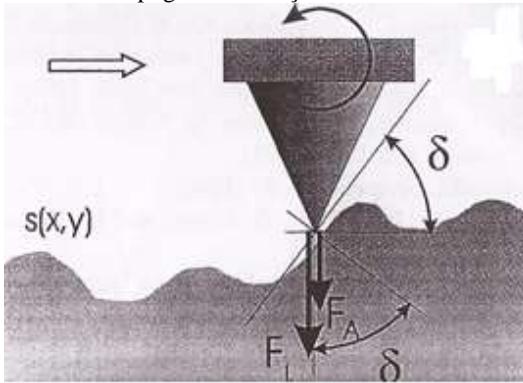
De acordo com a Equação (36), tem-se a inclinação e a deflexão proporcionais para um cantilever com geometria retangular e a força vertical estática. Segundo Butt, Cappella e Kappl (2005), tem-se confirmado experimentalmente que o modelo do cantilever descreve-se adequadamente a partir da Equação (34).

## 2.8.6 Influência da topografia nas imagens de força lateral

Os mapas de força lateral para superfícies não atómicamente lisas se correlacionam com a topografia em dois casos distintos, sendo a inclinação local da topografia ou a variação da área de contato local entre a ponteira do cantilever e a superfície. (MEYER et al., 1998).

Na Figura 42 tem-se representada a influência da inclinação local da topografia,  $\frac{\partial s}{\partial y}$ , na força lateral.

Figura 42 - Influência da topografia na força lateral.



Fonte: Meyer et al. (1998).

De acordo com a Figura 42, observa-se um alinhamento vertical da ponteira do AFM, a qual encontra-se na presença da inclinação local da superfície, contribuindo na força lateral, conforme as Equações (37) e (38):

$$|\vec{F}_{topo}| = \mu_{topo} \cdot |\vec{F}_{NT}| \cdot \cos\delta, \quad (37)$$

$$\vec{F}_{NT} = \vec{F}_L + \vec{F}_A, \quad (38)$$

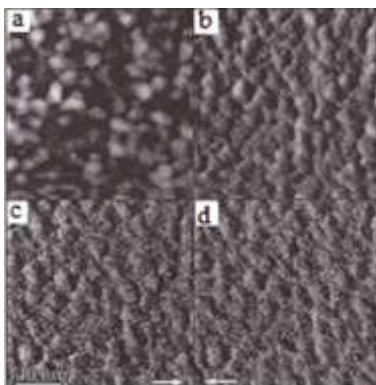
onde  $\vec{F}_{topo}$  corresponde a contribuição da topografia na força lateral,  $\vec{F}_A$  a força atrativa entre a ponteira e a superfície,  $\vec{F}_L$  a força externa aplicada e  $\delta$  a inclinação local da superfície.

A partir da Equação (37), para pequenas inclinações da topografia, isto é  $\cos\delta \approx 1$ , obtém-se a Equação (39):

$$|\vec{F}_{topo}| \approx \mu_{topo} \cdot |\vec{F}_{NT}|. \quad (39)$$

Na Equação (39), tem-se o termo  $\mu_{topo}$  igual à tangente do ângulo de inclinação da topografia, onde as imagens do sinal da força lateral apresentam-se com o mesmo contraste, conforme ilustra a Figura 43. (MEYER et al., 1998).

Figura 43 – Efeito da inclinação da topografia nos mapas de força lateral.

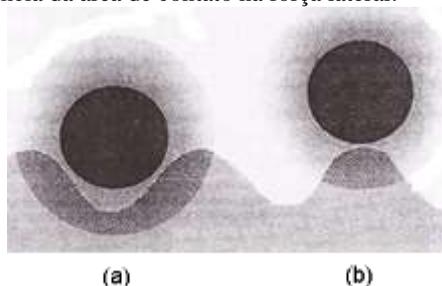


Fonte: Meyer et al. (1998).

As Figuras 43a, 43b, 43c e 43d referem-se, respectivamente, às imagens da topografia, derivada da topografia, imagem da força lateral adquirida no movimento de ida e volta do cantilever medidas sobre uma superfície de um *compact disc*. Comparando-se as Figuras 43c e 43d, observa-se que o contraste na imagem da força lateral independe do sentido de varredura do cantilever, observando-se o mesmo comportamento entre as Figuras 43a e 43b. Estes resultados obtém-se quando o raio de curvatura da extremidade da ponteira é menor quando comparado à rugosidade da superfície (MEYER et al., 1998).

De acordo com Meyer et al. (1998), pode-se associar o aumento ou redução na força lateral devido à presença de variações locais da área de contato entre a extremidade da ponteira do AFM e a superfície da amostra, conforme ilustra a Figura 44.

Figura 44 - Influência da área de contato na força lateral.



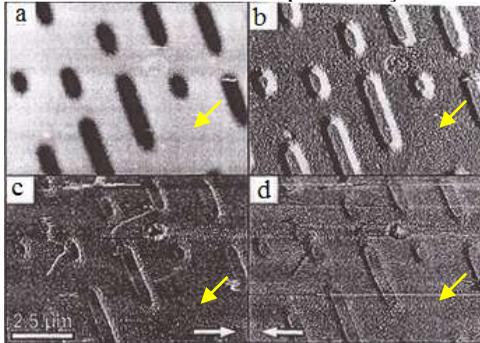
Fonte: Meyer et al. (1998).

Nas Figuras 44a e 44b tem-se representado, respectivamente, a interação entre a extremidade da ponteira do AFM com um vale e um pico da topografia, onde neste caso as dimensões locais da topografia encontram-se na ordem de grandeza ou menores que a extremidade da ponteira do AFM.

Na Figura 44a, além da existência de dois pontos de contato entre a extremidade da ponteira do AFM e a superfície, tem-se uma intensidade da força atrativa de van der Waals maior do que a apresentada na Figura 44b. Com uma força de atração maior, tem-se um aumento na força normal, resultando numa maior área de contato e, consequentemente, na maior força de atrito. (MEYER et al., 1998).

Em termos de contraste nos mapas do sinal da força lateral referentes ao movimento de ida e volta do cantilever, observa-se diferença nos mesmos quando a variação da área de contato, entre a extremidade da ponteira do AFM e a superfície da amostra, é a principal causa na variação da força lateral, conforme ilustra a Figura 45.

Figura 45 - Efeito da área de contato nos mapas de força lateral



Fonte: Meyer et al. (1998).

As Figuras 45a, 45b, 45c e 45d referem-se, respectivamente, às imagens da topografia, derivada da topografia, imagem da força lateral adquirida no movimento de ida e volta do cantilever medidas sobre uma superfície de um *compact disc*. Comparando-se as Figuras 45c e 45d, observa-se uma diferença no contraste na imagem da força lateral para cada sentido de varredura do cantilever, observando-se o mesmo comportamento para as Figuras 45a e 45b. (MEYER et al., 1998).

Segundo Álvarez-Asencio et al. (2013), os diferentes contrastes nas imagens da força lateral, referentes à ida e volta do cantilever,

também pode auxiliar na identificação da existência de diferença nas propriedades de atrito, composição e fase das amostras analisadas.

Através da comparação dos contrastes dos mapas do sinal da força lateral, pode-se investigar se a causa da força de atrito, devido a interação entre a ponteira do AFM e as superfícies fosco e brilho das amostras de papel monolúcido, deve-se à variação da área de contato ou a inclinação da superfície.

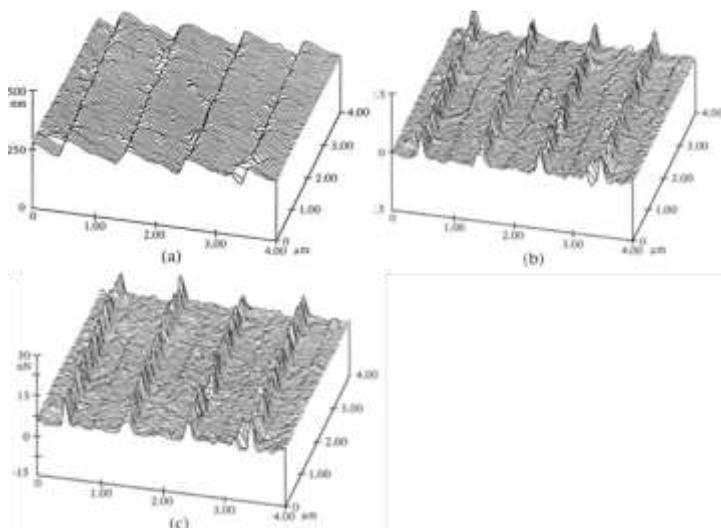
### 2.8.6.1 Relação entre os mapas de rugosidade e a força de atrito em escala nanométrica

A partir das imagens obtidas com o AFM podem-se identificar variações da força de atrito, em escala nanométrica, em determinadas regiões da topografia possibilitando a análise da causa destas variações.

De acordo com Bhushan (1999), as variações locais da força de atrito apresenta maior dependência com a variação da inclinação da superfície do que em relação a distribuição de altura da mesma.

Na Figura 46 tem-se representado os mapas da rugosidade da superfície, da inclinação da superfície, obtida na direção do deslizamento, e da força de atrito para uma força normal igual a 150 nN.

Figura 46 – Mapas de rugosidade, da inclinação da superfície na direção de deslizamento da amostra e força de atrito.

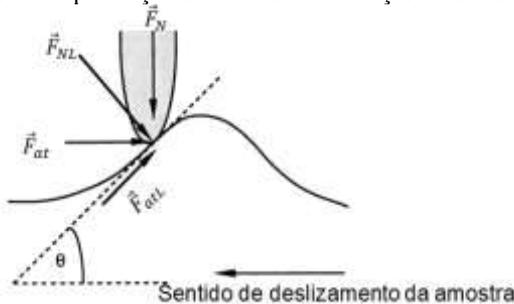


Fonte: Bhushan (1999).

Comparando-se as Figuras 46a e 46c, observa-se que as maiores intensidades da força em escala nanométrica encontram-se na região de inclinação positiva presente na topografia, onde esta intensidade reduz na região de inclinação negativa. Comparando-se as Figuras 46b e 46c, observa-se uma semelhança entre o mapa de força e o correspondente à inclinação da rugosidade. Para explicar este fenômeno, consideram-se três mecanismos do atrito, sendo somente a adesão, a adesão associada à rugosidade, denominado de travamento, e o encaixe entre picos e vales das microrrugosidades da ponteira e da superfície. (BHUSHAN,1999).

No caso da contribuição do travamento, de acordo com Makinson apud Bhushan (1999), considera-se uma pequena ponteira deslizando sobre determinada posição numa superfície áspera, a qual encontra-se com um ângulo de inclinação  $\theta$  em relação à horizontal, conforme a Figura 47.

Figura 47 – Efeito local da aspereza da superfície em contato com a ponteira sobre o atrito local na presença do mecanismo de forças adesivas.



Fonte: Bhushan (1999).

Na Figura 47 tem-se a força normal à superfície geral da amostra,  $F_N$ , aplicada pela ponteira constante. A força de atrito,  $F_{at}$ , para uma superfície lisa pode-se considerar constante se o mecanismo de atrito não sofrer variações. No caso de uma superfície rugosa, conforme ilustrado na Figura 46a, se o mecanismo da adesão não variar durante o deslizamento, tem-se que a intensidade local do coeficiente de atrito constante, podendo-se calculá-la a partir da Equação (40) (BHUSHAN,1999):

$$\mu_0 = \frac{F_{atL}}{F_{NL}}, \quad (40)$$

onde  $F_{atL}$  refere-se à força de atrito local e  $F_{NL}$  à força normal local.

De acordo com Bhushan (1999), a força de atrito,  $F_{at}$ , e a normal,  $F_N$ , medem-se em relação ao eixo horizontal e normal à superfície total, onde o coeficiente de atrito na parte ascendente calcula-se a partir da Equação (41):

$$\mu_1 = \frac{F_{at}}{F_N} = \frac{\mu_0 + tg\theta}{1 - \mu_0 tg\theta} . \quad (41)$$

Para um valor pequeno de  $\theta$ , a Equação (41) se reduz somente ao termo do numerador, conforme a Equação (42):

$$\mu_1 \sim \mu_0 + tg\theta . \quad (42)$$

De acordo com a Equação (42), na parte ascendente da aspereza o coeficiente de atrito refere-se à soma da força de atrito à inclinação da aspereza.

Considerando o lado direito da Figura 47, correspondente à parte descendente da aspereza, determina-se o coeficiente de atrito de acordo com a Equação (43):

$$\mu_2 = \frac{\mu_0 - tg\theta}{1 + \mu_0 tg\theta} . \quad (43)$$

Considerando-se um valor pequeno de  $\theta$ , a Equação (43) se reduz somente ao termo do numerador, conforme a Equação (44):

$$\mu_1 \sim \mu_0 - tg\theta . \quad (44)$$

Considerando-se uma aspereza simétrica, o coeficiente de atrito médio experimentado com a ponteira do FFM em toda a aspereza determina-se através da Equação (45):

$$\mu_m = \frac{\mu_0 + \mu_1}{2} = \frac{\mu_0(1 + tg^2\theta)}{1 - \mu_0^2 tg^2\theta} . \quad (45)$$

Para pequenos valores de  $\theta$ , a Equação (45) se reduz somente ao termo do numerador, conforme a Equação (46):

$$\mu_m \sim \mu_0(1 + tg^2\theta) . \quad (46)$$

No entanto, ao considerar a componente do encaixe do atrito com a ponteira deslizando em qualquer direção, o correspondente coeficiente de atrito calcula-se aproximadamente através da Equação (47):

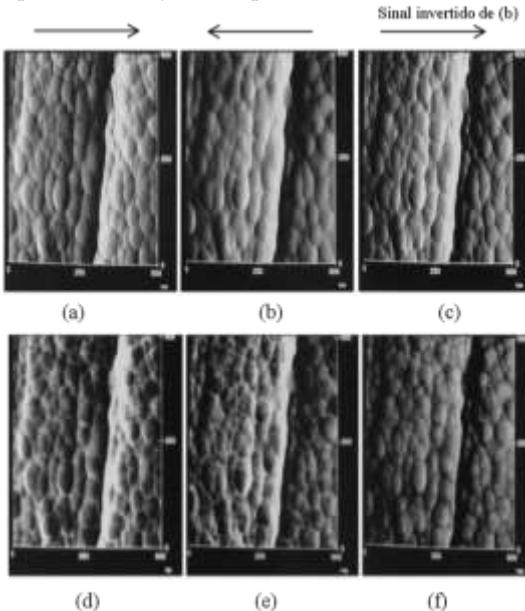
$$\mu_p \sim tg\theta \quad . \quad (47)$$

Segundo Bhushan (1999), devido à superfície da amostra não se alterar com as medidas realizadas com o FFM, espera-se que em todas as variações locais da força de atrito a contribuição do mecanismo do encaixe seja pequena, enquanto a de travamento seja dominante.

Com o mecanismo de travamento, tem-se a explicação semiquantitativa da correlação entre as inclinações do mapa de rugosidade e o de atrito, conforme ilustrado nas Figuras 46b e 46c, respectivamente. No mecanismo de travamento, considera-se que a ponteira do AFM seja menor que a área das asperezas, isto é, para um raio de curvatura da ponteira entre 10 nm e 50 nm. (BHUSHAN, 1999).

Em relação à força de atrito em microescala, observa-se uma diferença entre os conjuntos de dados obtidos em direções de varreduras opostas, conforme ilustra a Figura 48.

Figura 48 – Mapas de inclinação da superfície obtidos com o AFM.



Fonte: Bhushan (1999).

A Figura 48 refere-se aos mapas de inclinação da superfície, Figuras 48a, 48b e 48c, e a força de atrito, Figuras 48d, 48e e 48f, para um filme fino de disco magnético lubrificado, onde os pontos com maior contraste referem-se às medidas com maior intensidade.

Nas Figuras 48a e 48d, a ponteira do AFM, de forma relativa, desloca-se para à direita, enquanto nas Figuras 48b e 48e o deslocamento ocorre para esquerda. As Figuras 48c e 48f referem-se, respectivamente, a inversão no sinal das Figuras 48b e 48e para permitir a comparação das medidas obtidas em direções opostas de varredura do cantilever.

Nas Figuras 48a e 48c observa-se que os valores de maior inclinação na topografia encontram-se na mesma posição, indicando que nenhum fator se adicionou às medidas decorrentes de qualquer assimetria na forma da ponteira.

Em relação aos mapas de atrito, conforme as Figuras 48d e 48f, observa-se a falta de correspondência, resultante da assimetria da aspereza da superfície, ou do processo de acabamento superficial da amostra, tornando a interação entre a ponteira do FFM e a superfície dependente do sentido de varredura. (BHUSHAN,1999).

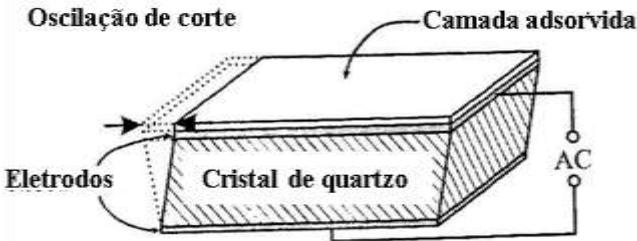
De acordo com Bhushan (1999), caso a aspereza de uma superfície possua uma orientação preferencial, esta direcionalidade se manifestará nos dados do atrito macroscópico, onde podem-se obter medidas diferentes do coeficiente de atrito em cada sentido de varredura do cantilever.

## 2.9 MICRO BALANÇA DE CRISTAL DE QUARTZO

A micro balança de quartzo (QCM) utiliza-se no estudo experimental do atrito em escala molecular, a qual consiste em uma fina camada de um cristal de quartzo revestida com eletrodos na parte superior e inferior, conforme a Figura 49.

Devido ao fato do quartzo apresentar propriedade piezoelétrica, pode-se deformá-lo a partir da aplicação de uma tensão alternada externa. Desta forma, o cristal pode ser excitado para oscilar em um modo transversal ao cisalhamento, na sua frequência de ressonância, sendo esta altamente sensível à oscilação da massa total. Para medidas em adsorção, quando a massa aumenta sobre os eletrodos, reduz-se a frequência de ressonância. A partir da medida da frequência de ressonância, calcula-se a massa agregada. (BUTT, GRAF E KAPPL, 2003).

Figura 49 – Princípio de funcionamento da micro balança de quartzo.



Fonte: Butt, Graf e Kappl (2003).

Krim et al. (1986) apud Butt, Graf e Kappl (2003) demonstraram que o deslizamento de camadas adsorvidas sobre a QCM leva a um amortecimento do oscilador, devido a um decréscimo no fator de qualidade  $Q$ . A partir da mudança em  $Q$ , pode-se determinar a constante de tempo característico,  $\tau_s$ , de material depositado, conforme a Equação (48). Isto corresponde ao tempo para a velocidade do objeto reduzir a  $1/e$ , isto é um longo tempo de deslizamento para baixos valores de atrito. Os valores típicos de  $\tau_s$  encontram-se na faixa de  $10^{-9}$ s.

$$\tau_s = \delta\left(\frac{1}{Q}\right)/2\delta\omega, \quad (48)$$

onde  $\delta\omega$  é a diferença entre a frequência da balança com átomos depositados e sem átomos depositados.

A constante  $\tau_s$  é inversamente proporcional ao coeficiente de atrito cinético, conforme a Equação (49):

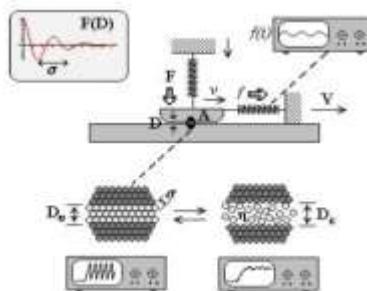
$$\tau_s = m_{at}/\mu, \quad (49)$$

onde  $m_{at}$  é a massa total dos átomos depositados (TORRES, 2001).

## 2.10 APARELHO DE FORÇA DE SUPERFÍCIE

O aparelho de força de superfície (SFA) tem sido um importante instrumento para estudar o atrito e as propriedades moleculares de lubrificação em filmes finos, conforme ilustrado na Figura 50. (BUTT; GRAF; KAPPL, 2003).

Figura 50 – Elementos constituintes do SFA.

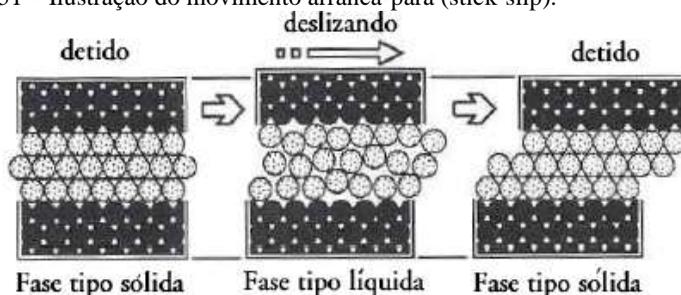


Fonte: Torres (2001).

Na Figura 50 tem-se representado um diagrama descritivo do SFA, onde o bloco encontra-se pressionado contra uma superfície lubrificada com uma fina camada de lubrificante com espessura  $D$ , regulada a partir da intensidade da força normal, e que separa duas superfícies polidas de área  $A$ . A força de atrito  $f$  é medida em função do comportamento elástico da mola, onde com a aplicação de técnicas espectroscópicas, pode-se medir a variação de  $D$  ao longo do tempo, o qual pode assumir valores entre  $4 \text{ \AA}$  e  $100 \text{ \AA}$ .

Segundo Torres (2001), o tipo de estrutura que se forma entre duas superfícies determina o comportamento do atrito, onde se tem efeito de um movimento arranca-para, conforme ilustra a Figura 51.

Figura 51 – Ilustração do movimento arranca-para (stick-slip).



Fonte: Torres (2001).

De acordo com a Figura 51, o movimento arranca-para ocorre devido à modificação da estrutura do lubrificante, pois na existência de pouca camada de separação entre as superfícies, tem-se que a cristalinidade da superfície pode induzir uma solidificação do

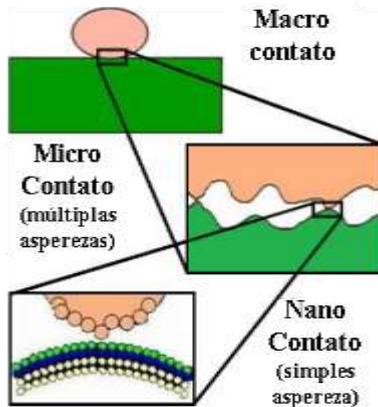
lubrificante, onde o movimento inicia-se a partir do momento em que se consegue superar o atrito estático. Caso a estrutura do lubrificante tornasse semelhante a um líquido, tem-se somente a existência do atrito cinético.

## 2.11 ÁREA DE CONTATO REAL

A quantificação da área de contato real entre superfícies permite uma análise das interações de forças atômicas, podendo-se desta forma investigar a origem da força de atrito.

Em torno de 1950, a partir de experimentos realizados por Bowden e Tabor, demonstrou-se que a área de contato real entre duas superfícies corresponde a uma fração da área de contato aparente, devido à rugosidade das superfícies, conforme ilustra a Figura 52. (ENACHESCU, 2012).

Figura 52 – Interface entre duas superfícies.



Fonte: Enachescu (2012, p.100).

Na Figura 52 tem-se o contato macroscópico aparentemente contínuo, resultante de múltiplos pontos de contato existente entre as microasperezas. Em escala nanométrica, tem-se que as microasperezas correspondem ao somatório dos nano contatos. Com o uso do AFM, pode-se medir a força de interação entre a ponteira e a superfície com resolução atômica, onde nesta escala a força de atrito não varia

linearmente com a carga aplicada, onde não se aplicam as leis macroscópicas do atrito. (ENACHESCU, 2012).

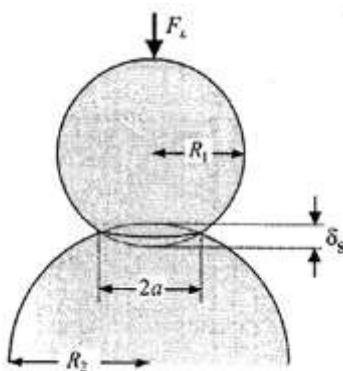
Segundo Behary e Perwuelz (2012), aceita-se que a força de atrito depende das forças de adesão, onde Israelachvili, em 1993, demonstrou que a energia total necessária durante a fase do atrito estático refere-se em parte para superar a aderência e a carga. No caso de cargas na ordem de nanoNewtons, como no caso do FFM, tem-se que a influência da carga é muito menor em relação às forças de adesão, as quais encontram-se dependentes da energia de superfície da área real de contato.

Uma vez constatado experimentalmente a dependência do coeficiente de atrito da área real de contato, pode-se determiná-la através das teorias de contato mecânico, onde destacam-se os modelos de Hertz, Oliver Pharr, Johnson-Kendall-Roberts (JKR) e Derjaguin-Muller-Toporov (DMT).

### 2.11.1 Modelo de Hertz

No modelo de Hertz de contato, consideram-se as superfícies em contato contínuas, lisas, não conformes, duas pequenas partículas sólidas em contato elástico, com simetria esférica, e raios respectivamente iguais a  $R_1$  e  $R_2$ , conforme ilustrado na Figura 53. (BUTT; GRAF; KAPPL 2003).

Figura 53 – Representação de duas partículas esféricas em contato segundo o modelo de Hertz.



Fonte: Butt, Graf e Kappl (2003).

De acordo com a Figura 53, ao aplicar-se sobre as esferas uma força  $F_L$ , tem-se que a pressão entre as esferas diminui com o quadrado da distância do contato central, enquanto nas bordas externas o valor da pressão é igual a zero.

Integrando a pressão sobre toda a área de contato, obtém-se a relação entre o raio de contato,  $a$ , e a força  $F_L$ , conforme a Equação (50):

$$a^3 = \frac{3}{4} \frac{R^*}{E^*} F_L, \quad (50)$$

onde  $R^*$  é o raio efetivo da partícula, calculado pela Equação (51), e  $E^*$  o módulo reduzido de Young, conforme a Equação (52):

$$R^* = \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2}, \quad (51)$$

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2}, \quad (52)$$

onde  $R_1$  e  $R_2$  corresponde aos raios das esferas em contato,  $E_1$  e  $E_2$  ao módulo de Young para cada respectiva esfera em contato e  $\nu_1$  e  $\nu_2$  aos coeficientes de Poisson.

Na Figura 53, o raio de contato determina a deformação das superfícies em contato  $\delta_s$ , de acordo com a Equação (53):

$$\delta_s = \frac{a^2}{R^*}. \quad (53)$$

Desta forma, a relação entre força de carga versus distância calcula-se a partir da Equação (54):

$$F_L = \frac{4}{3} E^* \sqrt{R^* \delta_s^3}. \quad (54)$$

Analisando a Equação (54), para um valor de  $F_L$  igual a zero, tem-se tanto a deformação da superfície, quanto o raio de contato iguais a zero. Deve-se observar que no modelo de Hertz não se considera a existência de forças de adesão na interação entre superfícies, mas que o mesmo serviu de base no desenvolvimento de vários trabalhos.

Quando se considera uma deformação elástica com a aplicação de uma pequena carga, devido à interação de superfícies, pode-se usar o modelo de Hertz como uma simples aproximação, onde consideram-se

os micros contatos esféricos. Neste caso tem-se que a área de contato real é proporcional à carga  $F_L$ , conforme a Equação (55):

$$A_{real} \propto F_L^{2/3} . \quad (55)$$

De acordo com a Equação (55), tem-se uma dependência não linear entre a área real de contato,  $A_{real}$ , e a carga  $F_L$ . Greenwood (1966) *apud* Butt, Graf e Kappl (2003), ao assumir uma distribuição gaussiana das áreas esféricas, demonstrou-se que nesta condição a área real de contato proporcional a  $F_L$  resulta numa dependência linear.

No caso de uma deformação plástica, ao aplicar-se uma pressão superior ao limite de pressão,  $P_m$ , os micro contatos deformam-se plasticamente. O limite de pressão representa a máxima pressão para iniciar uma deformação plástica, a qual continua até o instante em que o aumento na área de contato faça com que a pressão de contato fique abaixo do valor de  $P_m$ . Desta forma, a  $A_{real}$  é consideravelmente afetada pelo limite de pressão, onde a deformação plástica ocorre quando o produto da área real de contato pelo limite de pressão é igual à carga aplicada, conforme a Equação (56) (BUTT; GRAF; KAPPL, 2003):

$$A_{real} P_m = F_L . \quad (56)$$

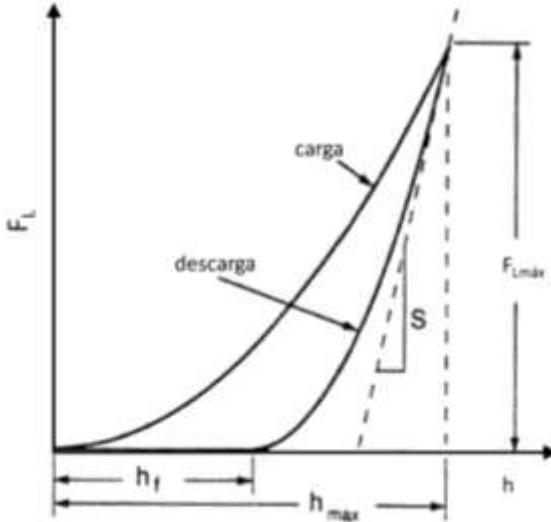
Em experimentos de nanoindentação, quando se tem uma deformação plástica da superfície da amostra em contato com a ponteira do AFM, pode-se aplicar o modelo de Oliver-Pharr para determinar a área projetada de contato, bem como o módulo de elasticidade.

### 2.11.2 Modelo de Oliver-Pharr

Experimentos de nanoindentação tem-se mostrado como um eficiente método para determinar o módulo de elasticidade de amostras, bem como a área de contato entre a ponteira do AFM e a superfície de contato.

O processo de nanoindentação consiste fundamentalmente na variação de uma força sobre a superfície da amostra, obtendo-se um diagrama conforme ilustrado na Figura 54.

Figura 54 - Curva de carga e descarga.



Fonte: Oliver e Pharr (1992).

Nota: Alterado.

Na Figura 54 tem-se representadas as curvas de carga e descarga obtidas a partir de experimentos de nanoindentação, onde as mesmas apresentam-se não sobrepostas. Durante o processo de carga aumenta-se o valor da carga sobre a superfície até atingir o valor máximo,  $F_{Lmáx}$ , atingindo-se o máximo deslocamento do indentador,  $h_{max}$ . Ao atingir o valor máximo de carga, inicia-se processo de redução da carga sobre a superfície da amostra, atingindo a profundidade final,  $h_f$ , também denominada de profundidade da impressão residual deixada sobre a superfície após o processo de descarga. (OLIVER; PHARR, 1992).

No modelo de Oliver-Pharr, considerando-se pequenos valores de  $h_f$ , a curva de descarga modela-se de acordo com a Equação (57):

$$F_L = \chi h^m, \quad (57)$$

onde  $\chi$  encontra-se relacionada às propriedades mecânicas da amostra e  $m$  corresponde ao fator de geometria da ponteira, sendo  $m = 1$  para cilindros planos,  $m = 2$  para cones e  $m = 1,5$  para esferas no limite de pequenos deslocamentos e paraboloides de revolução. (ALMEIDA, 2009; OLIVER; PHARR, 1992).

A partir da Figura 54, a dureza,  $S_m$ , do material determina-se a partir da inclinação da reta tangente correspondente ao início do processo de descarga, conforme a Equação (58):

$$S_m = \frac{dF_L}{dh} . \quad (58)$$

A dureza do material encontra-se relacionada com o módulo de elasticidade reduzido e a área projetada,  $A_p$ , devido ao contato elástico da ponteira do AFM com a superfície, conforme a Equação (59):

$$E^* = \frac{\sqrt{\pi} S_m}{2 A_p} . \quad (59)$$

Tem-se aplicado o método de Oliver-Pharr na determinação do módulo de elasticidade na parede de fibras de celulose de bambu, onde Zou et al. (2009) obtiveram um valor médio igual a  $(10,4 \pm 1,8)$  GPa. Para analisar a influência do branqueamento em polpas de *Pinus* no módulo de elasticidade em fibras de *Pinus silvestris*, aplicou-se o modelo de Oliver-Pharr. Em seus resultados, observou-se que o tratamento de branqueamento reduziu o módulo de elasticidade em média 25%, quando comparado às fibras não branqueadas com módulo de elasticidade aproximadamente igual a 12 GPa.

Na presença de forças adesivas entre as superfícies em contato ou a distância, como as forças de van der Waals, desenvolveram-se os modelos de Johnson, Kendall e Robert (JKR) e Derjagun, Muller e Toporov (DMT).

### 2.11.3 Modelo de Johnson, Kendall e Robert

Na elaboração do modelo de Johnson, Kendall e Robert (JKR), considerou-se as forças superficiais atrativas entre duas superfícies sólidas em contato, onde as superfícies livres desaparecem, havendo desta forma, uma energia por unidade de área,  $W$ , associada ao trabalho de coesão, a qual se encontra relacionada à energia perdida pelo sistema. Tal energia poderia ocorrer de forma espontânea, mas a mesma depende da existência da deformação elástica dos sólidos. Neste sentido, o modelo JKR, desenvolvido a partir do trabalho de Hertz, calcula a energia de deformação elástica, onde a dilatação da área de contato limita-se pela energia de deformação adicionalmente exigida. (BUTT; GRAF; KAPPL, 2003).

A partir do modelo JKR, conforme a Equação (60), pode-se determinar o raio de contato real entre superfícies:

$$a^3 = \frac{3R^*}{4E^*} \left( F_L + 3\pi WR^* + \sqrt{6\pi WR^* F + (3\pi WR^*)^2} \right). \quad (60)$$

A partir da Equação (60), para  $W = 0$ , obtém-se a Equação (50), a qual representa o modelo proposto por Hertz.

No modelo JKR, a força de adesão necessária para separar dois sólidos calcula-se a partir da Equação (61):

$$F_{adh} = \frac{3\pi}{2} WR^*. \quad (61)$$

Usualmente, o trabalho da força de coesão é expresso em termos da energia livre de superfície do sólido,  $\gamma_s$ , conforme a Equação (62).

$$W = 2\gamma_s. \quad (62)$$

Deve-se tomar cuidado em distinguir os conceitos energia de tensão e energia de superfície, pois o trabalho necessário para formar uma nova superfície depende se a interação ocorre plástica ou elasticamente. Do ponto de vista experimental, tem-se a contribuição de ambos os efeitos, mas pode-se considerar a energia de superfície, referente a experimentos de adesão, como uma energia efetiva de superfície. Desta forma, pode-se inserir a Equação (62) na Equação (61), obtendo-se a Equação (63) (BUTT; GRAF; KAPPL, 2003):

$$F_{adh} = 3\pi\gamma_s R^*. \quad (63)$$

Analisando-se a Equação (63), a força de adesão varia linearmente com o raio da partícula e comporta-se de forma independente da elasticidade dos materiais. Este fenômeno decorre da compensação de dois efeitos opostos, sendo:

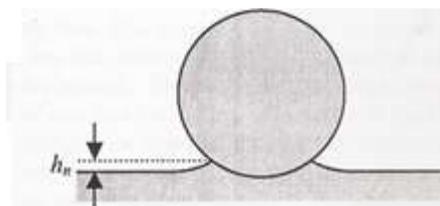
- i) Para um material duro tem-se uma pequena deformação, resultando numa área de contato, energia total atrativas de superfície e a componente repulsiva elástica com pequena intensidade;
- ii) Em relação aos materiais macios, tem-se uma elevada deformação, resultando em elevados valores de energia atrativa de superfície e a componente repulsiva elástica.

No modelo JKR assume-se a existência de forças atrativas somente na região de contato, mas na realidade ocorre a existência destas forças na ausência do contato direto, como no caso das forças de van der Waals. A partir desta limitação no modelo JKR, desenvolveu-se, posteriormente o modelo de Derjaguin, Muller e Toporov (DMT).

#### 2.11.4 Modelo de Derjaguin, Muller e Toporov

No modelo Derjaguin, Muller e Toporov (DMT) considera-se a existência de forças à distância, como a força de van der Waals, na determinação da área real de contato. Como consequência, tem-se a formação de um menisco na linha de referência de contato entre as superfícies, conforme a Figura 55.

Figura 55 – Formação de menisco no contato entre superfícies de acordo com a teoria DMT.



Fonte: Butt, Graf e Kappl (2003).

Na Figura 55 tem-se representado o fenômeno no contato de uma esfera dura sobre uma superfície plana macia, onde  $h_n$  refere-se à altura do menisco.

Os resultados importantes da teoria DMT não se expressam através de expressões analíticas, sendo de forma oposta para o caso específico das forças adesivas, conforme a Equação (64) (BUTT; GRAF; KAPPL, 2003):

$$F_{adh} = 4\pi\gamma_s R^* . \quad (64)$$

A escolha do melhor modelo para se analisar o contato entre sólidos, segundo Butt, Graf e Kappl (2003), depende da altura do menisco, a qual calcula-se a partir da Equação (65):

$$h_n \approx \left( \frac{\gamma_s^2 R^*}{E^*2} \right)^{1/3} . \quad (65)$$

A partir da Equação (65), comparando-se o valor de  $h_n$  com a distância de ordem atômica, utiliza-se o modelo JKR para um  $h_n$  muito maior que a distância de ordem atômica, enquanto o modelo DMT aplica-se para valores de  $h_n$  na ordem de grandeza da escala atômica.

## 2.12 MODELOS DE ATRITO EM ESCALA MICRO E NANOMÉTRICA

Em virtude do desenvolvimento tecnológico referente ao estudo quantitativo do atrito, modelos teóricos mais complexos, tais como Prandtl-Tomlinson, Frenkel-Kontorova e Lennard Jones, desenvolveram-se para explicar os resultados obtidos experimentalmente em escala micro e nanométrica.

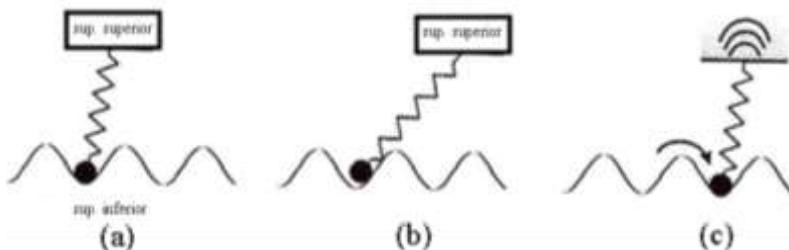
### 2.12.1 Modelo de Prandtl-Tomlinson

Para descrever o fenômeno da deformação plástica em cristais e do atrito seco, tem-se o modelo proposto por Prandtl em 1928. Neste modelo consideram-se átomos acoplados elasticamente movendo-se ao longo de um potencial periódico. (POPOV; GRAY, 2012).

A teoria a nível molecular do atrito, proposta por Tomlinson (1929), consiste na análise da interação entre dois corpos sólidos em contato com movimento de deslizamento relativo. Neste contexto, apenas certo número de moléculas de um corpo aproxima-se do outro o suficiente para sofrer repulsão, admitindo-se também a existência do fenômeno da atração em muitas moléculas de um corpo, independente das regiões de repulsão existentes. A teoria proposta por Tomlinson (1929) refere-se ao estudo do atrito seco assumindo-se a existência de forças moleculares de atração e repulsão. Quando dois corpos se movem relativamente entre si, tem-se uma variação contínua na posição dos pares de moléculas que possuem carga e quando uma entra no campo de repulsão da outra, e ao se separar, ocorre uma dissipação de energia relacionada ao fenômeno do atrito.

Fundamentalmente, o modelo de Prandtl-Tomlinson descreve a interação entre duas superfícies em movimento relativo, onde associa-se à superfície inferior um potencial periódico e a ocorrência de um acoplamento massa mola entre o átomo de contato de superfície e a superfície superior, conforme ilustra a Figura 56, sendo aplicado na modelagem de experimentos realizados com o AFM. (NEIDE, 2011).

Figura 56 – Modelo de Tomlinson para o atrito.



Fonte: Butt, Graf e Kappl (2003).

Na Figura 56a, considerando um movimento unidimensional a superfície move-se da esquerda para a direita, onde no início do movimento o átomo encontra-se preso na região de mínimo potencial da superfície inferior. À medida que a superfície superior se desloca, a intensidade da força elástica atinge um valor máximo, Figura 56b, retornando após certo tempo para a próxima região de mínimo potencial, conforme ilustrado na Figura 56c. Mesmo ocorrendo a variação da energia potencial de forma rápida, parte da energia pode ser dissipada através das vibrações da rede da superfície superior e da geração de fônons. (BUTT; GRAF; KAPPL, 2003).

No modelo de Prandtl-Tomlinson unidimensional, considera-se uma ponteira, de massa,  $m_t$ , a qual interage com a superfície inferior a partir de um potencial periódico  $V_{AS}$ , e encontra-se acoplada elasticamente à superfície superior movendo-se com velocidade constante na direção  $x$ , conforme a Equação (66) (NEIDE, 2011):

$$V_{AS}(x) = U_o \left[ 1 - \cos\left(\frac{2\pi x}{a_r}\right) \right], \quad (66)$$

onde  $a_r$  representa o parâmetro de rede da superfície inferior e  $U_o$  a amplitude do potencial periódico.

O potencial elástico de interação entre a ponta de prova e o suporte encontra-se matematicamente descrito através da Equação (67):

$$V_{el}(x) = \frac{1}{2} K(x - v_s t)^2, \quad (67)$$

onde  $K$  corresponde a constante elástica e  $v_s$  a velocidade da superfície superior.

A função da posição do suporte em relação ao tempo, considerando a velocidade constante é representada pela Equação (68):

$$x_s(t) = v_s t . \quad (68)$$

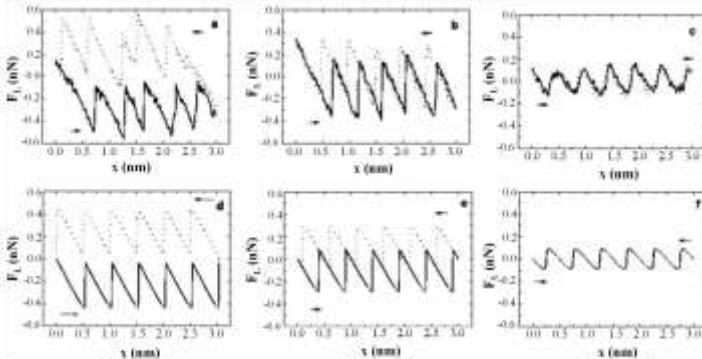
Para representar matematicamente a energia dissipada no modelo de Prandtl-Tomlinson, adiciona-se um termo de amortecimento,  $\eta_{pt}$ , na equação de movimento do átomo sobre o potencial periódico, conforme a Equação (69):

$$m_t \ddot{x} + \eta_{pt} \dot{x} = -\frac{2\pi U_o}{a_r} \sin\left(\frac{2\pi x}{a_r}\right) - K(x - v_s t) . \quad (69)$$

Embora apresente certa simplicidade, o modelo de Prandtl-Tomlinson tem apresentado bons resultados para interpretar quantitativamente experimentos de forças de atrito microscópicas quando estendido para duas dimensões. (BUTT, GRAF e KAPPL, 2003).

Na Figura 57 tem-se representado a comparação entre dados experimentais, Figuras 57a a 57c, obtidos com AFM e os simulados com uso do modelo de Prandtl-Tomlinson unidimensional e as Figuras 57d a 57f, referentes às medidas da força lateral em função da posição da ponteira. (NEIDE, 2011).

Figura 57 – Comparação de resultados do AFM e o modelo de Prandtl-Tomlinson.



Fonte: Neide (2011).

A partir da Figura 57, pode-se observar qualitativamente que o modelo unidimensional de Prandtl-Tomlinson apresenta resultados

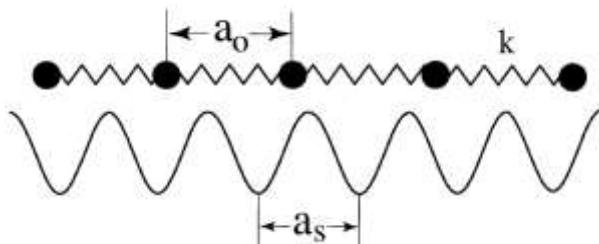
semelhantes aos experimentais, considerando a ponteira do AFM como um ponto médio dos átomos em contato real com a superfície. (NEIDE, 2011).

## 2.12.2 Modelo de Frenkel-Kontorova

Em 1938, desenvolveu-se o modelo de Frenkel-Kontorova (FK) para descrever inicialmente o deslocamento em sólidos, sendo aplicados posteriormente em diversos estudos como no caso de superfícies físicas, monocamadas adsorventes e na interação ponteira do AFM com a superfície amostral. (BRAUN; NAUMOVETS, 2005).

O modelo FK consiste, de forma simplificada, em uma cadeia de partículas acopladas elasticamente e interagindo harmonicamente entre si, sendo esta uma consideração simplificativa, e encontram-se sobre um potencial periódico senoidal, conforme ilustrado na Figura 58. (BRAUN; KIVSHAR, 2004).

Figura 58 – Representação do Modelo de Frenkel-Kontorova.



Fonte: Braun e Kivshar (2004).

Na Figura 58 tem-se representada uma distribuição linear de partículas, com movimento unidirecional, com uma distância  $a_0$  de espaçamento e interligadas com uma constante elástica  $k$ . Abaixo desta cadeia de átomos, encontra-se uma superfície com potencial periódico, onde a energia potencial calcula-se a partir do modelo mecânico Hamiltoniano, conforme a Equação (70) (BRAUN; KIVSHAR, 2004):

$$\mathcal{H} = E_{cc} + E_{pc} , \quad (70)$$

onde  $E_{cc}$  e  $E_{pc}$  correspondem, respetivamente, as energias cinética e potencial da cadeia de átomos alinhados.

A energia cinética da cadeia de átomos alinhados, conforme ilustrado na Figura 58, obtém-se a partir da Equação (71):

$$E_{cc} = \frac{m_a}{2} \sum_n \left( \frac{dx_n}{dt} \right)^2, \quad (71)$$

onde  $m_a$  corresponde a massa de uma partícula e  $x_n$  à coordenada da  $n$ -ésima partícula pertencente à cadeia.

Em relação à energia potencial da cadeia, conforme a Equação (72), tem-se duas partes importantes, sendo o potencial de interação entre as partículas mais próximas, pertencentes à cadeia, e o potencial externo (BRAUN; KIVSHAR, 2004):

$$E_{pc} = U_{sub} + U_{int}, \quad (72)$$

onde o termo  $U_{sub}$  refere-se ao potencial de interação da cadeia com o potencial periódico externo, obtido a partir da expansão em série de Fourier, sendo considerado somente o primeiro termo da série, conforme a Equação (73):

$$U_{sub} = \frac{\varepsilon_s}{2} \sum_n \left[ 1 - \cos \left( \frac{2\pi x_n}{a_s} \right) \right], \quad (73)$$

onde  $\varepsilon_s$  corresponde a amplitude e  $a_s$  ao período do potencial periódico pertencente à superfície que interage com a cadeia de partículas. (BRAUN; KIVSHAR, 2004).

Para o segundo termo da Equação (72),  $U_{int}$ , considera-se um acoplamento linear entre as partículas mais próximas da cadeia, conforme a Equação (74):

$$U_{int} = \frac{k}{2} \sum_n (x_{n+1} - x_n - a_0)^2. \quad (74)$$

Substituindo as Equações (71) a (74) em (70), obtém-se a Equação (75):

$$\mathcal{H} = \sum_n \left\{ \frac{m_a}{2} \left( \frac{dx_n}{dt} \right)^2 + \frac{\varepsilon_s}{2} \left( 1 - \cos \frac{2\pi x_n}{a_s} \right) + \frac{k}{2} (x_{n+1} - x_n - a_0)^2 \right\}. \quad (75)$$

Segundo Müser, Urbakh e Robbins (2003), o modelo FK e suas generalizações tem-se aplicado para compreender o atrito entre dois

corpos, onde a relação entre a distância linear entre partículas e o período do potencial periódico,  $\Omega_{FK}$ , calcula-se a partir da Equação (76):

$$\Omega_{FK} = \frac{a_o}{a_s} . \quad (76)$$

No limite para baixas velocidades, tanto a energia cinética quanto a força de atrito estático encontram-se sensíveis a relação  $\Omega_{FK}$ .

De acordo com Müser, Urbakh e Robbins (2003), considerando uma frequência próxima à unidade e um valor da constante elástica  $k$  grande o suficiente, tem-se um deslocamento lento de um átomo em relação a um substrato ideal, onde a posição escreve-se a partir da Equação (77):

$$\frac{x_n}{a_s} = 2\pi n + \phi_n , \quad (77)$$

onde  $\phi_n$  corresponde à fase da partícula  $n$ .

A partir da Equação (77), pode-se considerar o índice  $n$  como variável contínua, onde a equação do movimento da cadeia de átomos no modelo FK determina-se a partir da Equação (78):

$$m_n \frac{d^2 x_n}{dt^2} - \frac{2\pi\epsilon_s}{a_s} \text{sen}\left(\frac{2\pi x_n}{a_s}\right) - k(x_{n+1} + x_{n-1} - 2x_n) = 0 , \quad (78)$$

onde  $m_n$  corresponde a massa da partícula  $n$ .

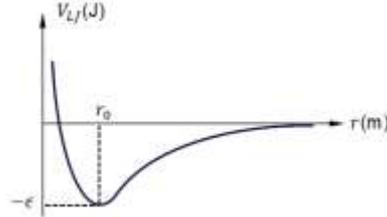
O modelo FK tem-se aplicado também na modelagem do atrito microscópico entre sólidos com superfícies irregulares. No trabalho desenvolvido por Vanossi et al. (2004), para representar a superfície irregular, definiu-se o potencial do substrato a partir da soma de duas funções senoidais com diferentes periodicidades onde, para um sistema quaseperiódico, percebeu-se que para valores acima da constante elástica crítica de interação entre os átomos da cadeia, aproximadamente igual a 5,6, observou-se uma força de atrito estático igual a zero.

### 2.12.3 Modelo de Lennard-Jones

O modelo de potencial de Lennard-Jones (LJ), conforme mostrado na Figura 59, aplica-se na descrição da interação entre a

ponteira do AFM e a superfície a ser analisada. A partir do modelo LJ podem-se representar tanto forças atrativas de van der Waals, quanto às repulsivas para pequenas distâncias. (ZHANG; MURPHY, 2010).

Figura 59 – Modelo de potencial de Lennard-Jones.



Fonte: Ashcroft e Mermim (1976, p. 399)

Nota: Alterado.

Na Figura 59, para distâncias muito pequenas entre os átomos, obtém-se um efeito repulsivo mais intenso em relação ao atrativo, onde de forma convencional, tem-se representado através de uma lei de potência, conforme a Equação (79), denominado de potencial de Lennard-Jones. (ASHCROFT; MERMIM, 1976):

$$V_{LJ}(r) = -\frac{A}{r_{LJ}^6} + \frac{B}{r_{LJ}^{12}}, \quad (79)$$

onde  $V_{LJ}$  corresponde ao potencial de LJ,  $A_{LJ}$  e  $B_{LJ}$  são constantes positivas e  $r_{LJ}$  à distância entre átomos.

A Equação (79) encontra-se mais usualmente escrita na literatura conforme a Equação (80):

$$V_{LJ}(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{LJ}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{LJ}} \right)^6 \right], \quad (80)$$

onde  $\sigma = (B_{LJ}/A_{LJ})^{1/6}$  e  $\epsilon = A_{LJ}^2/4B_{LJ}$ .

Derivando-se a Equação (80) e igualando-se a zero, obtém-se o valor mínimo do potencial de LJ igual a  $-\epsilon$  em  $r_{LJ} = r_0 \approx 1,12\sigma$ . Neste caso, para distâncias interatômicas superiores a  $r_0$  tem-se uma força repulsiva, enquanto para distâncias menores que  $r_0$  esta interação passa a ser atrativa, conforme ilustra a Figura 59. Desta forma, no modelo LJ, conforme a Equação (80), o termo  $1/r_{LJ}^6$  torna-se mais significativo para

um potencial atrativo para grandes distâncias entre os átomos. (ASHCROFT; MERMIN, 1976).

No trabalho desenvolvido por Zhang e Murphy (2010), utilizou-se o modelo LJ para descrever a interação entre a ponteira e a superfície da amostra, bem como no equacionamento da dinâmica do cantilever no modo não contato do AFM, conforme a Equação (81):

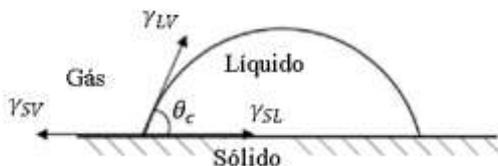
$$m_c \frac{d^2z}{dt^2} - \frac{m_c \omega_o}{Q} \frac{dz}{dt} + k_c(z - u_o + h) + \frac{dV(z)}{dz} = k_c l_{ex} \cos(\omega_{ex} t), \quad (81)$$

onde  $m_c$  e  $k_c$  referem-se, respectivamente, a massa efetiva e a constante elástica do cantilever do AFM,  $z$  ao deslocamento total do oscilador,  $Q$  ao fator de qualidade do cantilever,  $u_o$  ao deslocamento de equilíbrio, em torno do qual se exerce uma excitação externa,  $V(z)$  ao potencial de LJ da interação entre a ponteira e a amostra e  $\omega_{ex}$  e  $l_{ex}$  referem-se, respectivamente, a frequência e amplitude da excitação externa.

## ÂNGULO DE CONTATO

O método experimental do ângulo de contato,  $\theta_c$ , fundamenta-se na análise da interface estabelecida entre um líquido e uma superfície sólida devido às interações intermoleculares que ocorrem no equilíbrio entre as forças adesivas e coesivas, possibilitando determinar a energia livre de superfície, conforme ilustra da Figura 60.

Figura 60 - Formação do ângulo do contato entre uma gota de determinado líquido sobre uma superfície sólida.



Fonte: Moutinho (2009, p. 80).

Nota: Alterado.

A partir da Figura 60, o ângulo de contato mede-se a partir da tangente à interface líquido-gás, incluindo o ponto de contato com a interface sólida. Do ponto de vista termodinâmico,  $\gamma_{SV}$ ,  $\gamma_{SL}$  e  $\gamma_{LV}$  correspondem, respectivamente, a energia interfacial entre as fases sólido-vapor, sólido-líquido e líquido-vapor, sendo que a energia de

superfície,  $\gamma_{sup}$ , encontra-se relacionada com a variação da energia livre de Gibbs,  $\Delta G$ , em determinado elemento de área  $dA$ , conforme a Equação (82) (MOTTA et al., 2004):

$$dw_r = -\Delta G = \gamma_{sup} dA, \quad (82)$$

onde  $dw_r$  corresponde ao trabalho reversível necessário para variar a superfície de contato por unidade de área.

A variação da energia livre de Gibbs,  $\Delta G$ , encontra-se relacionada às energias interfaciais conforme a Equação (83):

$$\Delta G = \gamma_{SL} - \gamma_{SV} - \gamma_{LV}. \quad (83)$$

Devido a dificuldade de se determinar as energias interfaciais  $\gamma_{SL}$  e  $\gamma_{SV}$ , pode-se a partir da Figura 60, reescrever a Equação (83) em função de  $\gamma_{LV}$  no equilíbrio, resultando no modelo de Young, conforme a Equação (81):

$$-\Delta G = \gamma_{LV}(1 + \cos\theta_c). \quad (84)$$

Segundo Moutinho (2009), a partir da Equação 84, podem-se distinguir três situações distintas de molhabilidade sobre a superfície do papel, onde para  $\theta_c > 90^\circ$  não ocorre a molhabilidade, para  $0^\circ < \theta_c < 90^\circ$  tem-se a molhabilidade de forma espontânea e para  $\theta_c = 0^\circ$  ocorre a molhabilidade total.

#### 2.12.4 Teoria Owens, Wendt, Rabel e Kaelbe na Determinação da Energia de Superfície

A teoria desenvolvida na década de 60 do século XX por Owens, Wendt, Rabel e Kaelbe, conhecida como teoria OWRK, permite determinar os componentes polar e dispersivo do cálculo da energia de superfície, sendo estas independentes e aditivas conforme as Equações (85) a (87) (MOUTINHO, 2009):

$$\gamma_{sup} = \gamma_D + \gamma_P, \quad (85)$$

$$\gamma_L = \gamma_L^D + \gamma_L^P, \quad (86)$$

$$\gamma_S = \gamma_S^D + \gamma_S^P, \quad (87)$$

onde  $\gamma_L$  e  $\gamma_S$  correspondem, respectivamente, às tensões superficiais das fases líquida e sólida.

Segundo Moutinho (2009), na teoria OWRK consideram-se as interações Coulombianas entre os dipolos permanentes e induzidos na componente polar da energia de superfície, sendo que o trabalho de adesão,  $W_{ad}$ , calcula-se também em função das componentes polar e dispersivo, conforme a Equação (88):

$$W_{ad} = W_{ad}^D + W_{ad}^P . \quad (88)$$

A partir da Equação (88), pode-se reescrevê-las em função das componentes polar e dispersiva das fases líquida e sólida, conforme a Equação (89):

$$W_{ad} = 2\sqrt{\gamma_L^D \cdot \gamma_S^D} + 2\sqrt{\gamma_L^P \cdot \gamma_S^P} . \quad (89)$$

Como o trabalho da adesão é igual a variação da energia livre de Gibbs, pode-se igualar as Equações (84) e (89), resultando na Equação (90):

$$\frac{\gamma_L}{\sqrt{\gamma_L^P}} \frac{(1+\cos\theta_c)}{2} = \sqrt{\gamma_S^P} \cdot \frac{\sqrt{\gamma_L^P}}{\sqrt{\gamma_L^P}} + \sqrt{\gamma_S^D} . \quad (90)$$

Comparando-se a Equação (90) com uma função afim, tem-se que o coeficiente angular corresponde ao termo  $\sqrt{\gamma_S^P}$  e o coeficiente linear ao termo  $\sqrt{\gamma_S^D}$ .

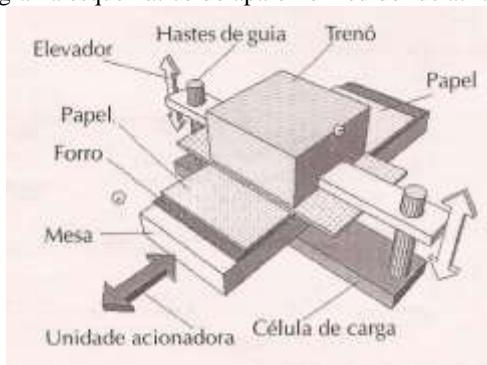
## 2.13 ESTUDOS REFERENTES AO ATRITO, RUGOSIDADE SUPERFICIAL, ESTRUTURAS CELULÓSICAS E MÓDULO DE ELASTICIDADE

A validade da lei de Coulomb tem-se verificada em nanoescala por Zwöder et al. (1998) *apud* Butt, Graf e Kappl (2003), onde demonstrou-se que para diferentes superfícies feitas de carbono, o atrito não depende da velocidade de deslizamento na faixa de 0,1  $\mu\text{m/s}$  a 24  $\mu\text{m/s}$ . Em baixas velocidades, uma fraca dependência logarítmica do atrito em relação à velocidade foi observada por Gnecco et al. (2000) sobre superfícies de NaCl sobre superfície de Cu, sendo ambos puros.

Em Mustatã (1997) encontra-se um estudo do coeficiente de atrito macroscópico entre fibras de linho branqueadas sob a influência dos parâmetros concentração da solução de branqueamento contendo cloreto de sódio, duração do branqueamento com cloreto de sódio, duração da reação com sulfito de sódio, concentração de ácido bórico em solução de peróxido de hidrogênio e a concentração de poliglicol adicionado à lavagem. As medidas do coeficiente de atrito realizaram-se através do movimento relativo entre fibras com idêntico tratamento de branqueamento, realizados paralelamente ao eixo longitudinal das mesmas, encontrando-se resultados na faixa de 0,3 a 0,4.

Em Fellers, Bäckström e Htun (2003), avaliam-se o efeito do teor de umidade, da estrutura do papel e da energia de superfície sobre o atrito entre papéis. Em seus estudos utilizaram um aparelho desenvolvido no Instituto Sueco de Pesquisas de Papel e Celulose (STFI) em colaboração com o US Forest Products Laboratory, o qual permite deslizar as superfícies de papel nos sentidos longitudinal e transversal, bem como determinar os coeficientes de atrito estático, primeiro e terceiro, e cinético, conforme ilustra a Figura 61.

Figura 61 - Diagrama esquemático do aparelho medidor de atrito.



Fonte: Fellers, Bäckström e Htun (2003).

De acordo com a Figura 61, o primeiro coeficiente de atrito estático determina-se a partir da relação da força horizontal máxima ( $F_{Hmáx}$ ) pelo peso do trenó ( $P_{trenó}$ ), conforme a Equação (91) (FELLERS, BÄCKSTRÖM e HTUN, 2003):

$$\mu_s = \frac{F_{Hmáx}}{P_{trenó}} \quad (91)$$

A partir das medidas realizadas com o equipamento, conforme a Figura 61, em contradição ao senso comum, observou-se um atrito entre os lados liso em contato das folhas igual ou superior ao do lado rugoso. Para explicar este fenômeno, tem-se a hipótese da existência de uma maior área de contato e força intermolecular nas interfaces dos lados liso. Neste estudo, percebeu-se um aumento do atrito em função do crescimento da umidade, sendo que não houve variação significativa do atrito em relação à rugosidade da superfície e a estrutura das folhas feitas à mão. (FELLERS; BÄCKSTRÖM; HTUN, 2003).

Segundo Broughton, Gregg (1952), Back (1991), Johansson et al., (1995), *apud* Fellers, Bäckström e Htun (2003), o estudo do atrito em papel varia de acordo com as condições experimentais, onde ao se repetir deslizamentos na mesma direção, observa-se uma redução na intensidade do atrito.

Segundo Fellers, Bäckström e Htun (2003), não se tem uma teoria geral disponível que explique as funções relativas da umidade ou de parâmetros químicos e estruturais do papel sobre o atrito. Contrariamente, no experimento realizado por Johansson et al. (1998), ao alternar o sentido do deslizamento do papel, percebeu-se um aumento significativo do atrito após a primeira inversão no sentido do movimento, tornando-se praticamente constante posteriormente.

Segundo Inoue, Gurnagul e Aroca (1990), a energia livre da superfície do papel ao se modificar, devido aos efeitos dos extrativos, da contaminação da superfície e do teor de umidade do papel, provoca alterações no atrito.

De acordo com Fellers, Bäckström e Htun (2003), a energia de superfície total  $\gamma_s$  calcula-se a partir da Equação (92).

$$\gamma_s = \gamma_S^{LW} + \gamma_S^{AB} = \gamma_S^{LW} + 2(\gamma_S^+ \gamma_S^-)^{0,5} , \quad (92)$$

onde  $\gamma_S^{LW}$  e  $\gamma_S^{AB}$  correspondem, respectivamente aos componentes da energia de superfície dispersivo e polar ácido base.

Através das medidas de energia de superfície realizadas por Fellers, Bäckström e Htun (2003), em papéis comerciais, não se observou variação significativa das medidas, indicando que esta propriedade não se encontra relacionada com o atrito entre papéis.

Holgado (2012) estudou as modificações nas propriedades de filmes de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) através do tratamento de superfície com plasma CF<sub>4</sub> e argônio, bem como a deposição e análise

das propriedades tribológicas de filmes de carbono amorfo fluorado e hidrogenado (a-C:F:H) sobre substrato de aço inoxidável 316L.

Para analisar as superfícies dos filmes, aplicou-se a espectroscopia de fotoelétrons e microscopia de força atômica, sendo a energia superficial avaliada por medidas de ângulo de contato em três diferentes líquidos (água deionizada, glicerol e bromonaftaleno). As medidas do coeficiente de atrito realizaram-se com as condições de carga normal iguais a 0,5 N, 2,5 N e 10 N, com velocidades médias de 0,5 mm/s, 2,5 mm/s e 5 mm/s, sob um deslocamento de 10 mm e frequência igual a 0,5 Hz.

Avaliou-se também a rugosidade superficial, através do AFM, em três substratos de aço inoxidável 316L, nitretado e carbonitretado, onde obteve-se uma rugosidade *rms* maior para aço inoxidável 316L nitretado.

Em relação ao coeficiente de atrito, o filme de a-C:F:H apresentou uma redução significativa em relação ao aço e também ao aço nitretado. A partir da tribometria observou-se que o filme ficou bem aderido e com boa resistência ao desgaste mecânico, resistindo a centenas de ciclos com a ponta do tribômetro arrastando sobre a superfície com forças aplicadas de 10N. Como resultado, conseguiu-se depositar filmes de a-C:F:H sobre o aço inoxidável 316L com baixo coeficiente de atrito, dureza elevada e boa resistência ao desgaste mecânico. (HOLGADO, 2012).

Holgado (2012), através do AFM no modo contato, mediu a rugosidade de filmes de a-C:H tratados superficialmente com a mistura de gases de  $CF_4 + Ar$ , concluindo que a rugosidade média quadrática aumenta com o aumento da concentração de  $CF_4$ . Segundo a autora, este fenômeno encontra-se relacionado ao “bombardeio iônico causado pela presença de  $CF_4$  e Ar no processo de tratamento superficial”.

No estudo experimental realizado por Maru (2003), analisaram-se as respostas de desgaste e de atrito encontradas em um sistema deslizando lubrificado com óleo mineral parafínico, onde se fez uso de um dispositivo pino-contradisco para ensaios com movimentos relativo rotativo contínuo entre as amostras, e outro pino-contraplaca, para ensaios com movimento relativo alternado, sendo o pino composto de aço AISI 52100 os contra-corpos de aço AISI 8640. Com menores intensidades de carga, percebeu-se uma redução no valor do atrito com o aumento do tempo do experimento, independente do lubrificante ser ou não aditivado. Em relação aos ensaios oscilatórios com maior carga e com óleo lubrificante com aditivação, observou-se a ocorrência de um

menor atrito correspondente a um maior potencial de contato entre as superfícies.

No trabalho desenvolvido por Yasumura (2012), avaliou-se a sensibilidade do AFM, no modo contato, para medir a rugosidade *rms* de amostras de papéis reciclados (75 g/m<sup>2</sup>), branco “office” sem revestimento (75 g/m<sup>2</sup>), couché revestido (70 g/m<sup>2</sup>) e papel glossy (180 g/m<sup>2</sup>), com varreduras de 10 µm a 100 µm.

Em relação ao papel *office*, devido à grande irregularidade superficial, realizou-se a medida da rugosidade *rms* sobre uma fibra específica, a qual foi focalizada com o auxílio de um microscópio óptico acoplado ao AFM com varredura igual a 10 µm. Desta forma, as imagens de topografia obtida com o AFM não se classificam como representativas da superfície do papel *office*, devido à elevada rugosidade. Para o papel reciclado não foi possível medir a rugosidade com o AFM, devido aos grandes gradientes de altura na amostra analisada. (YASUMURA, 2012).

Ao analisar o papel couchê, com uma varredura do AFM igual a 50 µm, percebeu-se uma maior homogeneidade e menores alturas superficiais em relação ao papel *office*. Ao analisar a imagem de topografia papel glossy, obtida com uma varredura igual a 100 µm do AFM, percebeu-se uma superfície mais lisa e uniforme em relação às demais. Na Tabela 2 apresentam-se os resultados da rugosidade *rms* obtida com o AFM no modo contato para os papéis office, couché e glossy. (YASUMURA, 2012).

Tabela 2- Rugosidade *rms* obtida com o AFM no modo contato.

<b>Amostra</b>	<b>Rugosidade RMS (nm)</b>
Office	379,03
Couché	667,78
Glossy	104,70

Fonte: Yasumura (2012).

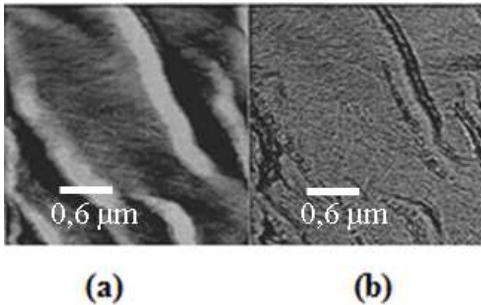
De acordo com a Tabela 2, observa-se uma incoerência na rugosidade do papel office ser inferior ao do papel couché, onde este resultado justifica-se pelo fato da medida ser realizada somente sobre uma fibra, devido a limitação do AFM utilizado por Yasumura (2012) em não conseguir avaliar rugosidades com variação superior a 5 µm .

Devido a esta limitação observada no AFM utilizado por Yasumura (2012), mediu-se a rugosidade superficial das amostras através das técnicas tradicionais PPS e Bendtsen.

Segundo Vernhes, Dubé e Bloch (2010), a rugosidade superficial do papel em macro e microescala encontra-se associada ao processo de calandragem durante o acabamento superficial, independente da composição do papel, onde maiores valores de calandragem reduzem a rugosidade superficial.

Em Lorenzoni (1998), a partir do AFM no modo intermitente, com varredura igual a  $3\ \mu\text{m}$ , pode-se identificar as características residuais da lignina produzidas em diferentes condições de polpas e deslignificação com oxigênio. Em seu procedimento experimental, observou-se a lignina em seis fibras distintas, varrendo-se quatro regiões distintas em cada fibra. Em relação às polpas *kraft* de eucalipto, tem-se a topografia das fibras muito irregular, o que dificulta realizar-se a análise através do AFM. Neste caso, para garantir somente a influência de diferentes estruturas na superfície da fibra nas imagens de fase, escolheu-se sempre uma região da fibra menos áspera e mais plana possível. Somente a partir das imagens de fase, obtidas com o AFM, pode-se observar a lignina sobre as fibras de celulose e lignina, conforme ilustra a Figura 62.

Figura 62 – Imagens de topografia e de fase de polpas coletadas após o processo de branqueamento.



Fonte: Lorenzoni (1998)

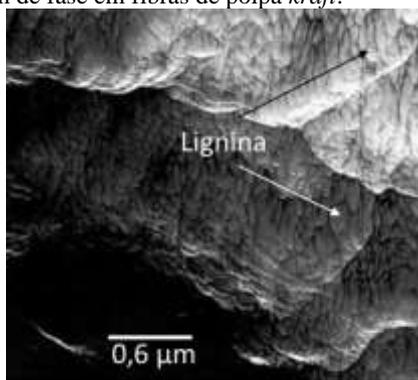
Nota: Alterada.

A Figura 62a refere-se à imagem da topografia de uma polpa *kraft* de eucalipto, enquanto na Figura 62b tem-se a imagem de fase, com varreduras iguais a  $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ , na qual identifica-se a lignina através dos pontos com maior brilho, enquanto os mais escuros referem-se à celulose. Este contraste escuro obtém-se devido a maior adesão entre o silício, presente na ponteira do AFM, e a celulose, comparado à lignina. Esta maior adesão ocorre por ligações de hidrogênio entre o

grupo de hidroxilas presentes na celulose e o silício. (LORENZONI, 1998).

Em Simola-Gustafsson, Hortling e Peltonen (2001), Schmied et al. (2012) e Gustafsson, Ciofica e Peltonen (2003), encontram-se outras investigações da presença de lignina precipitada na superfície de polpas *kraft* com o uso do AFM. Através das imagens de topografia e de fase obtidas no modo intermitente do AFM, observam-se estruturas de lignina com característica principalmente granular, conforme ilustra a Figura 63.

Figura 63 - Imagem de fase em fibras de polpa *kraft*.



Fonte: Simola-Gustafsson, Hortling e Peltonen (2001).

Nota: Alterado.

Na Figura 63 tem-se representada a imagem de fase, com varredura igual a  $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ , realizada em fibras de polpa *kraft* de pinus. As estruturas de lignina encontram-se distribuídas em forma granular, com diâmetro entre 20nm e 200nm, (YAN et al., 2004), conforme indicado através das setas, a qual corresponde em torno de 80% da imagem. (SIMOLA-GUSTAFSSON; HORTLIN; PELTONEN, 2001), dependendo do tempo de cozimento do processo *kraft*. Estes grânulos observados na Figura 63 encontram-se relacionados também com a presença de hemicelulose, a qual pode-se identificar com o auxílio da espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS). (GUSTAFSSON; CIOVICA; PELTONEN, 2004).

Em relação às medidas de estruturas celulósicas com uso do AFM no modo contato e intermitente, em Paiva et al. (2007) analisou-se a morfologia de fibras de celulose obtidas a partir de polpa *kraft* branqueada de eucalipto. Neste trabalho observou-se que a medida da

largura de fibras de celulose de eucalipto encontra-se na faixa de 15µm a 22µm, enquanto que para as microfibrilas tem-se medidas entre 0,45µm e 0,82 µm.

No trabalho desenvolvido por Hanley et al. (1992), através do AFM no modo contato em condições ambiente, realizou-se a caracterização de microfibrilas de celulose existente em algas. Em seus resultados observou-se uma distorção nas medidas das imagens devido ao efeito da convolução, a qual encontra-se associada à forma geométrica da ponteira do AFM em relação à secção transversal de microfibrilas, e à frequência de varredura.

A influência da força normal e rugosidade sobre o atrito tem sido investigada em diferentes tipos de superfícies. Para valores baixos de força normal, tem-se uma deformação elástica da superfície da amostra, onde o coeficiente de atrito mantém-se constante. No entanto, quando se aumenta a força normal de contato pode-se estabelecer o contato plástico entre as superfícies, onde o coeficiente de atrito não se mantém constante, devido ao fato de parte da energia dissipada encontrar-se dispensada ao processo de deformação plástica do material. (KUMAR; STAEDLER; JIANG, 2013).

No trabalho desenvolvido por (KUMAR; STAEDLER; JIANG, 2013), analisou-se o efeito da força normal aplicada e rugosidade no coeficiente de atrito e o regime de força normal crítica para uma transição de um contato elástico para plástico, onde não se observou, de forma conclusiva, uma correlação entre a rugosidade e o atrito.

Outra metodologia utilizada na investigação de fibras de celulose consiste na modificação da ponteira do AFM para avaliar as forças de adesão superficial. Bastidas et al. (2005) modificaram a extremidade da ponteira do AFM com radicais carboxila (-COOH), metil (-CH<sub>3</sub>) e hidroxila (-OH), onde observou-se uma forte influência do pH na adesão para a ponteira modificada com -COOH. De acordo com seus experimentos, não observaram efeito significativo da rugosidade superficial na adesão ao comparar os resultados obtidos em superfícies modelo de celulose com as fibras celulósicas.

Em Garoff (2002) encontra-se um estudo realizado com a ponteira do AFM, modificada quimicamente com radicais hidroxila e metil, interagindo com uma superfície de celulose. De acordo com os resultados apresentados, observou-se que a força lateral entre as ponteiros do AFM e a superfície da amostra sofre um aumento inicial com a área de varredura, mantendo-se constante para uma varredura aproximadamente igual a 30 nm, onde sugere-se que este

comportamento observado encontra-se relacionado com o aumento da rugosidade superficial.

No trabalho desenvolvido por Rutland et al. (1997), modificou-se a ponteira do AFM para avaliar a força de interação entre esferas de celulose no ar e em solução aquosa. Observou-se neste estudo que as interações entre as superfícies de celulose esféricas em solução aquosa podem-se descrever através da teoria da dupla camada elétrica, enquanto que as forças medidas no ar se encontram relacionadas à força de interação de dispersão entre duas superfícies com contato fraco.

Em Mizuno et al. (2006), tem-se descrito medidas do coeficiente de atrito entre fibras de poliéster realizadas no ar e em soluções com surfactantes catiônicos, sendo utilizada uma ponteira modificada do AFM para a realização dos experimentos. De acordo com os resultados apresentados, observou-se uma redução do coeficiente de atrito com aumento da concentração de surfactante catiônico, onde a causa encontra-se associada à formação de uma camada de lubrificação entre as superfícies em contato.

Outro fator que influencia nas medidas do coeficiente de atrito entre fibras de cabelo, segundo Mizuno, Luengo e Rutland (2013), é o ângulo de contato de deslizamento entre fibras de cabelo e o sentido de deslizamento entre as mesmas. Para cabelos sem tratamento químico não se observou variação significativa do atrito em função do ângulo de contato e do sentido de deslizamento, enquanto para fibras branqueadas estes fatores tornam-se determinantes no atrito devido a elevada rugosidade superficial, sendo esta uma função periódica do ângulo.

Em Huang, Li e Kulachenko (2009) encontra-se uma metodologia para a medida da força de atrito entre fibras de celulose com o AFM, avaliando a influência da velocidade de varredura, área de contato e rugosidade superficial das fibras no coeficiente de atrito. Observou-se que tanto a velocidade de varredura, quanto a rugosidade superficial da fibra, afetam nos resultados, onde o coeficiente de atrito aumenta, mas a força de adesão inicial diminui com o aumento da rugosidade superficial rms. Para estudar o efeito da rugosidade no atrito entre fibras prepararam-se fibras com diferentes rugosidades através do processo de refinamento.

Segundo Huang, Li e Kilachenko (2009), a força de atrito interfacial encontra-se muito influenciada pela área de contato da ponteira do AFM e a superfície, dependendo da força normal aplicada, geometria da ponteira do AFM, topografia e o módulo de elasticidade da superfície da amostra.

Na Equação (93) tem-se representado o desvio na lei de atrito de Amonton, onde utilizou-se este método de interpretação do atrito em microescala no trabalho de Huang, Li e Kulachenko (2009):

$$F = \mu_{F_0} N + F_0, \quad (93)$$

onde  $F_0$  corresponde à força inicial adesiva sendo independente da força normal, isto é, quando se tem uma força normal igual a zero, e  $\mu_{F_0}$  refere-se ao coeficiente de atrito modificado.

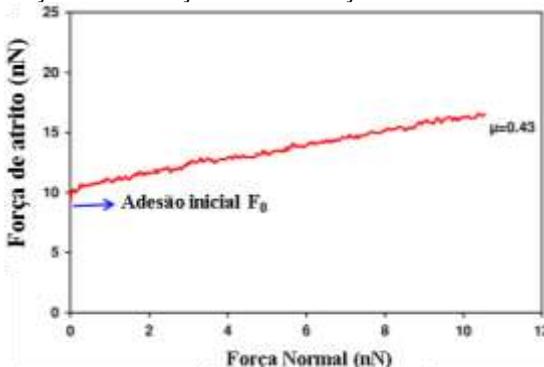
Nas medidas do coeficiente de atrito, para reduzir a influência do ângulo de orientação das microfibrilas, todas as varreduras realizaram-se paralelamente à direção de comprimento da fibra.

As ponteiras de fibras foram preparadas através da ligação de um segmento de fibra de celulose na extremidade de um cantilever retangular de nitrato de silício, com a constante elástica igual a 0,030 N/m.

Para a determinação da força de atrito, variou-se o valor da força normal de um valor mínimo a um máximo, para varreduras de 5  $\mu\text{m}$ , para frequências de varredura respectivamente iguais a 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0 Hz. O coeficiente de atrito obteve-se através do ajuste linear da curva força lateral versus força normal, sendo utilizados 10 valores de força normal, onde o coeficiente de atrito corresponde a média das 10 medições.

Na Figura 64 tem-se representada a força de fricção em função da força normal para uma frequência de varredura igual a 1 Hz.

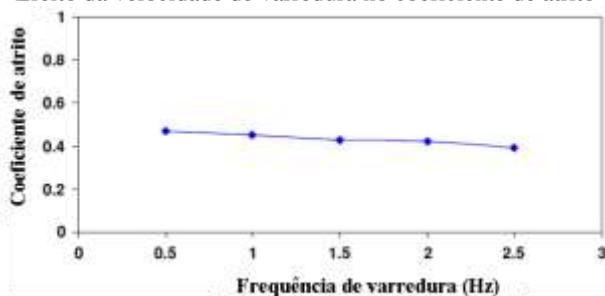
Figura 64 - Relação entre a força lateral e a força normal



Fonte: Huang, Li e Kilachenko (2009).

De acordo com a Figura 64, tem-se que o comportamento se aproxima de uma função afim, onde o valor da força de adesão inicial é aproximadamente igual a 9,28 nN. Esta força de adesão inicial atribui-se à influência da força de adesão intrínseca, devido à contribuição de várias forças atrativas como a capilar, a eletrostática, a de van der Waals e as ligações químicas em diferentes condições. No contato fibra-fibra, por apresentar natureza hidrofóbica, tem-se que a força de capilaridade representa a maior contribuição para a força de adesão. A origem da força capilar deve-se a condensação da água do meio ambiente, formando uma barreira, na forma de menisco, entre a ponta e a amostra. Devido ao efeito da capilaridade, a dependência do atrito em relação à velocidade de varredura é mais sensível ao ambiente úmido do que em seco. Na Figura 65 tem-se representada a variação do coeficiente de atrito em função da velocidade de varredura.

Figura 65 - Efeito da velocidade de varredura no coeficiente de atrito



Fonte: Huang, Li e Kilachenko (2009).

Na Figura 65 pode-se observar que a variação do coeficiente de atrito, em função da variação na velocidade de varredura, resulta numa variação média do coeficiente de atrito igual a  $-0,04/\text{Hz}$ , o que representa, segundo Huang, Li e Kulachenko (2009), uma insignificante diferença no coeficiente de atrito à velocidade de varredura para ambientes controlados.

Huang, Li e Kulachenko (2009) investigaram o efeito da área de contato entre as fibras de celulose no coeficiente de atrito, onde utilizou-se o modelo de JKR, assumindo que o contato fibra-fibra em nanoescala é um contato de única aspereza, onde a força de adesão,  $F_{JKR}$ , entre duas partículas esféricas calcula-se a partir da Equação (94):

$$F_{JKR} = \frac{3}{2} \pi R \gamma, \quad (94)$$

onde  $R$  representa o raio reduzido de curvatura das superfícies e  $\gamma$  a energia de superfície sólida efetiva. Nas medidas de força de atrito, a força de adesão inicial  $F_0$  é igual a  $F_{JKR}$ , onde o raio de contato entre as superfícies,  $a_0$ , para uma força normal igual a zero, calcula-se a partir da Equação (95):

$$a_0 = \left( \frac{6\pi\gamma R^2}{K^*} \right)^{1/3}, \quad (95)$$

onde  $K^*$  é o módulo de elasticidade efetivo da ponta e a amostra. Como tanto o material da ponteira, quanto a fibra são iguais, pode-se considerar como o módulo de elasticidade da fibra.

O raio de contato real entre a ponteira do AFM e a amostra, calcula-se a partir da Equação (96):

$$a = a_0 \left( \frac{1 + \sqrt{1 + F_N/F_{JKR}}}{2} \right)^{2/3}, \quad (96)$$

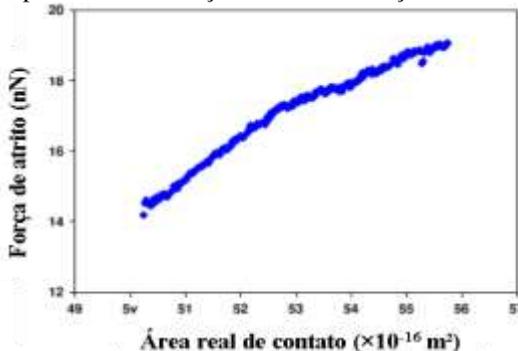
onde  $F_N$  corresponde à força normal aplicada sobre a superfície.

Considerando que a ponteira é axialmente simétrica, a área de contato,  $A$ , pode ser escrita conforme a Equação (97):

$$A = \pi a^2. \quad (97)$$

Nas Equações (94) a (97), a partir da determinação experimental dos valores de  $\gamma$  e  $K^*$ , calcula-se a área de contato, onde na Figura 66 representa o comportamento da força de atrito em relação a área real de contato.

Figura 66 - Comportamento da força de atrito em função da área real de contato



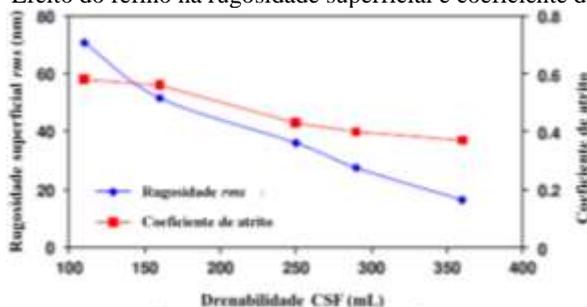
Fonte: Huang, Li e Kilachenko (2009).

De acordo com a Figura 66, tem-se que o atrito aumenta com a área real de contato, não sendo totalmente linear, onde a possível explicação encontra-se no fato de que o contato entre as fibras não corresponde a uma única aspereza, conforme considerado no modelo JKR.

No refino, a rugosidade superficial das fibras é aumentada a partir da fibrilação externa e delaminação, favoráveis para o melhoramento da área específica de superfície das fibras, atrito interfibras e colagem.

Na Figura 67 tem-se representado o resultado do efeito do refino na rugosidade superficial e no coeficiente de atrito.

Figura 67 - Efeito do refino na rugosidade superficial e coeficiente de atrito

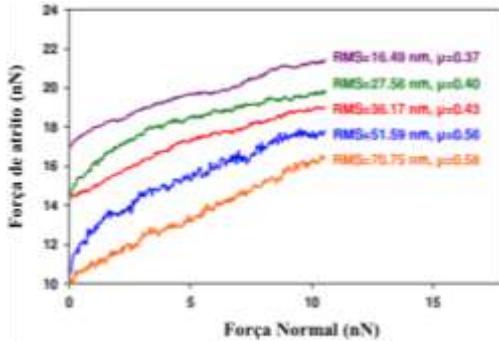


Fonte: Huang, Li e Kulachenko (2009).

De acordo com a Figura 67, observa-se que com o aumento do grau de refino, a taxa de drenagem de celulose diminui de 360 mL para 110 mL, aumentando a rugosidade superficial da fibra *rms* de 16,49 nm para 70,75 nm, tendo como resultado um aumento no coeficiente de atrito entre as fibras de 0,40 para 0,51.

Na Figura 68 tem-se representada a influência da rugosidade *rms* no coeficiente de atrito e adesão inicial.

Figura 68 - Influência da rugosidade rms no coeficiente de atrito e adesão inicial.



Fonte: Huang, Li e Kulachenko (2009).

De acordo com a Figura 68, observa-se que para um mesmo valor de força normal, atingem-se intensidades maiores da força de atrito para menores valores de rugosidade rms. No entanto, com o aumento do coeficiente de atrito tem-se uma redução no valor da adesão inicial,  $F_0$ , com o aumento da rugosidade. Segundo Huang, Li e Kulachenko (2009), pode-se associar este comportamento à redução da área real de contato entre uma partícula e a superfície, bem como ao aumento na distância entre as superfícies rugosas reduzindo, desta forma, a força de van der Waals entre as mesmas.

Bogdanovic, Tiberg e Rutland (2001), a partir da técnica AFM, realizaram medidas do atrito entre uma esfera padrão de celulose em diferentes superfícies planas. Em seus estudos, a força de atrito foi sempre superior para o par celulose-sílica pura do que para o par celulose-sílica modificada com substância hidrofóbica. Os coeficientes de atrito obtidos experimentalmente entre a esfera de celulose e os pares sílica adicionada com (AKD) e com sílica metilada foram, respectivamente, iguais a 0,070 e 0,021, onde obtiveram uma relação linear entre a força lateral e a normal, estando este resultado relacionado ao fenômeno de múltiplos contatos entre as superfícies.

No experimento desenvolvido por Stiernsted et al. (2006), analisou-se o atrito em quatro diferentes superfícies padrões de celulose e uma superfície de sílica com o AFM no modo contato, onde observou-se que a rugosidade superficial é um importante fator no coeficiente de atrito. As curvas de força lateral em função da carga normal obtidas experimentalmente encontram-se de acordo com a lei de Amonton, devido aos múltiplos contatos entre as superfícies. Para medir a força de

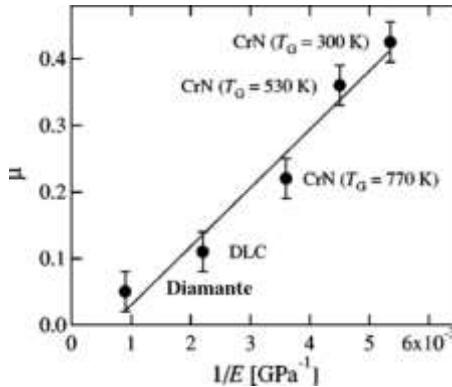
adesão, utilizou-se a extrapolação da curva carga versus força normal para um valor de atrito igual a zero.

No trabalho desenvolvido por Zhang et al. (2010), identificou-se o atrito em fibras de algodão em suspensões e as respectivas estruturas morfológicas através da técnica AFM. Pode-se perceber a presença de estruturas de fibrilas nas imagens de topografia, com largura média igual a 48 nm. As medidas do atrito foram realizadas com uma ponteira modificada em sua extremidade, com o AFM utilizado no modo contato com varreduras em linha, onde também se verificou a validade da Amonton na relação entre a força lateral e a força normal. Neste estudo observou-se um maior atrito da fibra quando lavada em relação à seca. Este resultado deve-se ao aumento de volume da fibra quando molhada, provocando um aumento na área de contato entre a ponteira do AFM e a superfície, para uma mesma intensidade de força normal.

Através do microscópio de força de atrito (FFM), Li, Rojas e Hinestroza (2012), compararam o efeito da lubrificação em filmes finos de celulose, onde determinaram as medidas dos coeficientes de atrito, entre a ponteira de Si do AFM e os filmes de celulose, em função da força normal nos meios ar, água e solução lubrificante. Para as medidas realizadas no ar observaram-se medidas do coeficiente de atrito nanométrico variando de 0,05 a 0,18, para uma faixa de força normal de 8 nN a 70 nN. Ao adicionar camadas lubrificantes sobre o filme de celulose obteve-se um aumento nas medidas do coeficiente de atrito em relação às realizadas em água.

Riedo e Brune (2003), através do AFM, realizaram um estudo do atrito de deslizamento em diamante, carbono tipo diamante e em três filmes finos CrN com dureza variável obtida por diferentes temperaturas de crescimento. De forma geral, observou-se que, para todas as amostras investigadas, existe uma correlação do coeficiente de atrito nanométrico com o inverso do módulo de Young, conforme ilustra Figura 69.

Figura 69 - Relação entre coeficiente de atrito e o inverso do módulo de elasticidade.



Fonte: Riedo e Brune (2003).

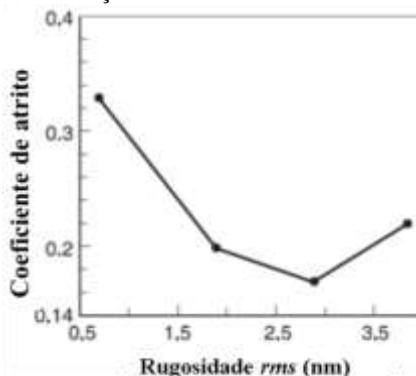
Na Figura 69, observa-se uma relação aproximadamente linear entre os pontos experimentais, onde para  $\mu \cong 0$  tem-se  $1/E \cong 0$ , sendo o módulo de elasticidade da ponteira muito maior que da superfície da amostra.

No trabalho desenvolvido por Zauscher e Klingenberg (2001), analisou-se o comportamento do atrito e a adesão, em função da adição de polímeros em superfícies padrões de celulose em soluções aquosas, onde as medidas foram realizadas com o AFM em condições ambiente. Em todos os casos analisados de fricção, a adição de polímeros provocou uma redução no atrito devido ao alisamento da superfície e a formação de múltiplos contatos, distribuindo a força lateral em uma grande área.

Em Bushan (2013), encontra-se um estudo do comportamento do coeficiente de atrito e a rugosidade superficial, onde realizaram-se as medidas de fricção entre um filme fino de disco rígido magnético, com diamante pulverizado como revestimento de carbono, contra uma barra deslizante de ferrite Mn-Zn a 0,1 N de carga e velocidade igual a 1m/s.

Na Figura 70 tem-se apresentado o diagrama do coeficiente de atrito em função da rugosidade superficial.

Figura 70 - Rugosidade e força de atrito normalizada.



Fonte: Bushan (2013, p.210).

Através da Figura 70 pode-se observar uma redução do coeficiente de atrito em função do aumento da rugosidade, onde este resultado encontra-se associado ao regime de contato elástico entre os corpos. Os valores elevados do coeficiente de atrito rugosidades inferiores a 1,5 nm encontram-se associados ao aumento da área de contato entre durante a fricção. (BHUSHAN, 2013).

Em Persson et al. (2013), através do AFM analisou-se a topografia e o módulo de elasticidade em fibras de celulose utilizadas para fabricação de sacos de papel. A absorção de água nas fibras de celulose produz um aumento no volume e, conseqüentemente, reduz na ordem de 100 a 1000 vezes o módulo de elasticidade, resultando num menor contato entre as fibras. No estado seco tem-se as ligações predominantes entre fibras de celulose de hidrogênio e van der Waals, sendo estas significativas para pequenas distâncias entre os pontos de contato das superfícies. Em relação à topografia das estruturas de celulose, as microfibrilas tornaram-se mais visíveis no estado molhado em relação ao estado seco, para o qual foram utilizadas as imagens de fase para a identificação destas estruturas.

De acordo com os trabalhos apresentados nesta seção, observa-se uma pequena quantidade de estudos da tribologia em papéis em nível macroscópico e inexistente em nível nanoscópico. Um dos resultados experimentais mais intrigantes, no estudo do atrito entre papéis, é o fato de que faces mais lisas em contato oferecem maior coeficiente de atrito que superfícies mais rugosas. Neste caso, supõe-se que a causa deste comportamento está relacionada às microrrugosidades e às interações intermoleculares existentes entre as superfícies de papel em contato.

O desenvolvimento desta tese servirá como uma importante referência bibliográfica no uso do AFM, na análise do atrito em papéis, e contribuirá na compreensão das seguintes questões problematizadoras:

- 1) Qual a contribuição das estruturas celulósicas na fricção em papéis usados em embalagens?
- 2) Porque o atrito entre papéis mais lisos é maior do que entre papéis mais rugosos?
- 3) Existe alguma correlação entre as microrrugosidades e o atrito?
- 4) Qual a propriedade física que controla o atrito entre papéis?

Em função das questões problematizadoras, na próxima seção serão apresentados os materiais e métodos referentes à caracterização das amostras de papel monolúcido e apergaminhado em nível macroscópico e a aplicação da técnica AFM para que se possa compreender a influência da topografia das estruturas celulósicas na força lateral.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para realizar os experimentos neste trabalho, utilizou-se 10 amostras de papel *kraft* monolúcido, denominadas de A a J, e 5 amostras de papel *kraft* apergaminhado, de L a P, ambos branqueados, utilizados para embalagens, cedidas gentilmente pela empresa Santa Maria de papel e celulose, localizada no município de Guarapuava – PR.

Para a fabricação das amostras de papel *kraft* monolúcido e apergaminhado, utilizou-se 70% de celulose de fibra curta de eucalipto e 30% de fibra longa de pinus, onde no processo de fabricação não houve o recobrimento de superfície, sendo realizada a colagem em massa com os aditivos cargas minerais de carbonato de cálcio precipitado, colagem interna com anidrido alquenil succínico (ASA), amido, alvejante, corante, agentes de retenção e drenagem, microbiocidas, sulfato de alumínio e soda cáustica. Na Tabela 3 tem-se representado os valores da drenabilidade das pastas, em grau Shopper-Riegler ( $^{\circ}SR$ ), das amostras de papéis monolúcido e apergaminhado.

Tabela 3 – Valores da drenabilidade das pastas das amostras de papéis.

Tipo de papel	Amostra	$^{\circ}SR$
Monolúcido	A	37
	B	41
	C	37
	D	35
	E	39
	F	41
	G	36
	H	37
	I	39
	J	36
Apergaminhado	L	49
	M	39
	N	47
	O	44
	P	47

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

O processo de acabamento de superfície aplicou-se somente nas amostras de papel monolúcido, com calandras de diâmetros, respectivamente, iguais a  $(472,16 \pm 0,05)$  mm e  $(559,77 \pm 0,05)$  mm,

sendo este último denominado de cilindro monolúcido, para proporcionar um maior brilho em uma das faces do papel.

As medidas referentes à caracterização das amostras tais como aspereza Bendtsen, brilho, espessura, permeância e gramatura realizaram-se no laboratório da empresa Santa Maria, onde seguiu-se um padrão de 10 medidas em diferentes regiões das amostras.

A determinação do coeficiente de atrito estático realizou-se através do método do plano inclinado, segundo a norma TAPPI (1995), para papéis utilizados em embalagens, onde o equipamento utilizado foi desenvolvido pela empresa Santa Maria.

Para se determinar o erro padrão das grandezas medidas, considerou-se os erros estatísticos e sistemáticos, conforme a Equação (98). (VUOLO, 1992):

$$\sigma_p^2 = \sigma_m^2 + \sigma_r^2, \quad (98)$$

onde  $\sigma_p$  é o erro padrão da grandeza medida,  $\sigma_m$  o erro estatístico e  $\sigma_r$  o erro residual.

O erro estatístico,  $\sigma_m$ , refere-se ao cálculo do desvio padrão da média, conforme a Equação (99).

$$\sigma_m = \frac{\sigma}{\sqrt{n_m}}, \quad (99)$$

onde  $\sigma$  é o desvio padrão e  $n_m$  o número de medidas. (VUOLO, 1992).

Admitindo-se um nível de confiança de 95%, a incerteza residual calcula-se a partir da Equação (100):

$$\sigma_r = \frac{L_r}{2}, \quad (100)$$

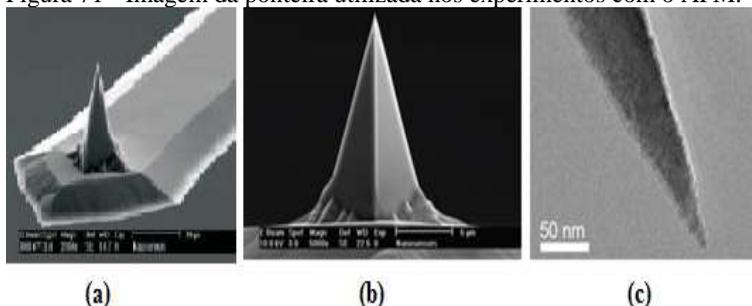
onde  $L_r$  corresponde ao limite de erro residual, o qual representa a menor divisão de escala de instrumentos analógicos e para os digitais deve-se consultar o manual do fabricante. (VUOLO, 1992).

Para se determinar a incerteza de uma grandeza calculada,  $\sigma_w$ , em função de outras grandezas que apresentam erros, utilizou-se a Equação (101) (VUOLO, 1992):

$$\sigma_w^2 = \left(\frac{\partial w}{\partial x}\right)^2 \sigma_x^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial y}\right)^2 \sigma_y^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial z}\right)^2 \sigma_z^2 + \dots + \left(\frac{\partial w}{\partial n}\right)^2 \sigma_n^2. \quad (101)$$

As medidas das amostras em nível nanoscópico foram realizadas através do microscópio de força atômica, no modo contato, NX-10 Park Systems, com colaboração do professor Dr. Rodrigo Prioli Menezes, do Laboratório de Nanoscopia da PUC no Rio de Janeiro. Para realizar as medidas com o AFM de força lateral e força normal, utilizou-se o cantilever modelo CONTSCR-10, de silício, conforme Figura 71, do fabricante NANOSENSORS.

Figura 71 - Imagem da ponteira utilizada nos experimentos com o AFM.



Fonte: Nanosensors (2014).

Na Figura 71a tem-se representada a ponteira fixada ao cantilever, a qual apresenta uma secção transversal trapezoidal e face superior retangular, com os valores nominais expressos na Tabela 4. Como pode-se observar na Figura 71 b, a ponteira do cantilever apresenta formato piramidal, onde através da mesma pode-se medir, de forma indireta, a altura da ponteira  $h_p$ . Na Figura 71c tem-se representada a extremidade da ponteira, com formato cônico e raio de curvatura,  $r_p$ , aproximadamente igual a  $(10 \pm 1)$  nm. (NANOSENSORS, 2014).

Tabela 4 - Valores nominais do cantilever utilizado nos experimentos com o AFM no modo contato.

Propriedade	Valor nominal	Faixa de especificação
Espessura ( $\mu m$ )	1	0,1 - 2,0
Largura média ( $\mu m$ )	48	40 - 55
Comprimento ( $\mu m$ )	225	215-235
Constante elástica ( $N/m$ )	0,2	0,01 – 1,87
Frequência de ressonância ( $kHz$ )	23	1 - 57

Fonte: Nanosensors (2014).

Para analisar e operacionalizar as imagens obtidas com o AFM, utilizaram-se os programas XEI 1.8.1e XEP 3.0.4.

### 3.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS EM NÍVEL INDUSTRIAL

Os experimentos de caracterização em nível industrial das amostras e medidas do coeficiente de atrito estático, brilho, aspereza, permeância, espessura e gramatura realizaram-se no laboratório da empresa Santa Maria, onde a temperatura manteve-se controlada em  $(23,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$  e umidade relativa em  $(50 \pm 1)\%$ , sendo estas medidas fornecidas pelo relógio termo-higrômetro Minipa, modelo MT - 241.

Primeiramente realizaram-se medidas nas amostras referentes à aspereza, brilho e permeância em 10 regiões diferentes das amostras, para se obter o valor médio e a respectiva incerteza.

Para determinar a gramatura, conforme a Equação (1), utilizou-se uma área padrão de  $(10000 \pm 10) \text{ mm}^2$  para cada amostra e mediu-se a respectiva massa através da balança digital Mettler Toledo, modelo PB602-S e precisão de  $\pm 0,01g$ .

O erro residual na medida da gramatura,  $\sigma_{g_{mt}}$ , obteve-se a partir da Equação (101) aplicada à Equação (1), resultando na Equação (102):

$$\sigma_{g_{mt}} = \frac{1}{A_{sm}^2} \sqrt{A_{sm}^2 \sigma_{m_{am}}^2 + m_{am}^2 \sigma_{A_{sm}}^2}, \quad (102)$$

onde  $\sigma_{m_{am}}$  representa a incerteza na medida da massa da amostra e  $\sigma_{A_{sm}}$  a incerteza referente à área da amostra.

A espessura mediu-se a partir do micrômetro digital Regemed, modelo ESP DM-2, precisão de  $\pm 1\mu\text{m}$ , onde a partir das grandezas gramatura e espessura calculou-se a densidade de cada amostra, conforme a Equação (2), bem como a incerteza na medida, a partir da Equação (103):

$$\sigma_{\rho_{am}} = \frac{1}{e_{am}^2} \sqrt{g_{mt}^2 \sigma_{e_{am}}^2 + e_{am}^2 \sigma_{g_{mt}}^2}. \quad (103)$$

A medida do brilho realizou-se de forma direta nas duas faces da amostra através do equipamento Glossmeter Technidyne Corporation, modelo T480A, com precisão de  $\pm 0,1\%$ .

A permeância de cada amostra mediu-se a partir do equipamento Regemed modelo PAG-1000, precisão  $\pm 0,01s/100ml$ , sendo a escala de leitura utilizada de 100 ml.

A partir do equipamento Lorentzen & Wettre Bendtsen Tester, modelo 986084, com precisão de  $\pm 1$  ml/min, mediu-se a aspereza nas duas superfícies de cada amostra.

### 3.1.1 Determinação do coeficiente de atrito estático

A determinação do coeficiente de atrito estático realizou-se através do método do plano inclinado, segundo a norma TAPPI (1995), para papéis utilizados em embalagens, onde o equipamento utilizado foi desenvolvido pela própria empresa.

De acordo com TAPPI (1995), tem-se que o coeficiente de atrito estático é numericamente igual a tangente do ângulo de inclinação do plano no instante em que um objeto sobre o mesmo sai da condição de repouso. Para medir o coeficiente de atrito estático seguiu-se os seguintes procedimentos experimentais:

1) Com a chapa com dimensões  $(100,75 \pm 0,05)$  mm  $\times$   $(176,75 \pm 0,05)$  mm, cortou-se a amostra na direção da máquina (MD) e fixou-se sobre o plano inclinado, conforme ilustrado na Figura 72;

2) Com a chapa com dimensões  $(90,00 \pm 0,05)$  mm  $\times$   $(164,75 \pm 0,05)$  mm cortou-se a amostra na direção MD e a fixou no carrinho metálico, com dimensões  $(89,15 \pm 0,05)$  mm  $\times$   $(100,00 \pm 0,05)$  mm e massa igual a  $(1282,83 \pm 0,01)$  g, conforme a Figura 73;

3) Colocou-se o carrinho metálico próximo a um sensor de posição, com o plano na posição horizontal, conforme Figura 74;

Ao acionar o plano inclinado o mesmo se inclinou a uma taxa de  $(1,5 \pm 0,5)^\circ/s$ , até o limite de  $45,0^\circ$ .

No instante de tempo em que se inicia o movimento do carrinho, o sensor de posição envia um sinal elétrico ao circuito de comando para interromper a subida do plano.

A medida do ângulo observada no display corresponderá ao ângulo para o cálculo do coeficiente de atrito estático, com precisão de  $\pm 1^\circ$ , onde o coeficiente de atrito calculou-se a partir da Equação 12.

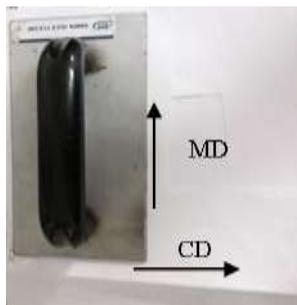
A incerteza na medida do coeficiente de atrito estático calculou-se a partir da Equação (104):

$$\sigma_s = \sec^2 \theta_s \cdot \sigma_{\theta_s}, \quad (104)$$

onde  $\sigma_s$  corresponde o erro residual do coeficiente de atrito estático e  $\sigma_{\theta_s}$  a incerteza na medida do ângulo igual a  $\pm 1^\circ$ .

Para uma mesma amostra, determinou-se o coeficiente de atrito estático entre as faces brilho-brilho, brilho-fosco e fosco-fosco, com as disposições das folhas nos sentidos longitudinal, quando as faces na direção da máquina (MD) encontram-se em contato, e transversal, quando o contato ocorre entre as faces na direção MD e transversal da máquina (CD), sendo o mesmo procedimento realizado em quadriplicata.

Figura 72 – Corte na direção MD da amostra de papel para fixar sobre plano inclinado.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

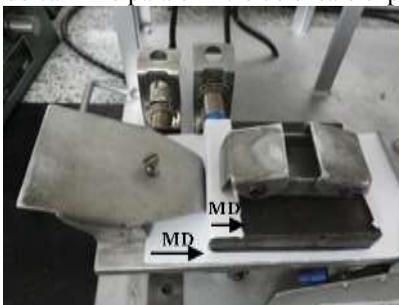
Figura 73 – Corte sentido longitudinal da amostra de papel para fixar no carrinho.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Nas Figuras 72 e 73 observa-se que o comprimento das amostras se encontra disposta na direção da máquina (MD), enquanto na largura tem-se a direção transversal à máquina de fabricação do papel (CD).

Figura 74 – Posição do carrinho para o início do ensaio experimental.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

No arranjo das amostras de papel *kraft* apresentadas na Figura 74, ao atingir o ângulo limite do plano inclinado, tem-se o início do deslizamento entre as direções MD das amostras, isto é, no sentido longitudinal.

Na Figura 75 tem-se ilustrado o equipamento para se determinar o coeficiente de atrito estático, onde o mesmo apresenta as seguintes partes principais:

- a) Base do plano inclinado;
- b) Carrinho;
- c) Motor;
- d) Sensor de posição do carrinho;
- e) Sistema eletrônico de medida do ângulo.

Figura 75 – Equipamento para determinar o coeficiente de atrito estático.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Em termos estatísticos, para verificar se há diferença significativa entre os valores médios do coeficiente de atrito estático entre os sentidos

longitudinal e transversal, para os pares de faces em contato, utilizou-se o teste  $t_s$  pareado a 95 % de confiança.

No teste  $t_s$  pareado, determina-se primeiramente a diferença média,  $\bar{d}$ , para o conjunto de pares de dados experimentais, conforme a Equação (105) (BARROS NETO, 2001):

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^{n_{par}} d_i}{n_{par}}, \quad (105)$$

onde  $\sum d_i$  corresponde ao somatório das diferenças entre cada média referente ao coeficiente de atrito estático e  $n_{par}$  ao número de pares de dados experimentais.

O desvio padrão referente às diferenças observadas, calcula-se a partir da Equação (106):

$$\overline{s_d} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_{par}} (d_i^2 - \bar{d})^2}{n_{par} - 1}}, \quad (106)$$

onde  $\overline{s_d}$  é o desvio das diferenças observadas.

O valor referente ao teste  $t_s$ , conforme a Equação (107), é comparado com o valor crítico de  $t_{cs}$  de Student, para  $(n_{par} - 1)$  graus de liberdade com 95% de significância (BARROS NETO, 2001):

$$t_s = \frac{\bar{d} \sqrt{n_{par}}}{\overline{s_d}}. \quad (107)$$

Caso o resultado obtido na Equação 107 seja superior ao valor crítico,  $t_{cs}$  de Student, observa-se a existência de diferença significativa a 95% de confiança entre os coeficientes de atrito nos sentidos longitudinal e transversal, para uma mesma face em contato das amostras.

Para comparar os valores obtidos do coeficiente de atrito estático entre as faces brilho-brilho com as fosco-fosco, plotaram-se histogramas para observar em qual tipo de superfície de contato obtém-se maior coeficiente de atrito estático.

Para compreender de forma mais precisa o comportamento do atrito nos papéis, bem como a identificação de propriedades morfológicas das fibras e fibrilas de celulose, medidas das microrrugosidades, determinação da força de atrito entre a ponteira de Si

e a superfície das amostras, diferenciação das forças de origem intermolecular das de travamento mecânico e medidas da adesão e módulo de elasticidade nas faces brilho e fosco das amostras de papel monolúcido, utilizou-se o microscópio de força atômica no modo contato.

## 3.2 ANÁLISE DAS AMOSTRAS DE PAPEL MONOLÚCIDO EM NÍVEL NANOSCÓPICO

A análise em nível nanoscópico das amostras de papel, realizou-se em condições ambiente, com umidade relativa e temperatura respectivamente iguais a 45% e 23°C.

O procedimento experimental estruturou-se em cinco etapas, sendo a caracterização da topografia e morfologia das superfícies do papel monolúcido, o estudo da influência da morfologia e orientação das mesmas na força lateral, a determinação da relação entre a força lateral e normal, medidas de energia de superfície e módulo de elasticidade e a relação entre as medidas de força lateral e coeficiente de atrito com a rugosidade superficial.

### 3.2.1 Conversão do Sinal de força lateral em volts para nanoNewton

O processo de conversão do sinal da força lateral para nano-Newton realiza-se a partir de uma curva de calibração, a qual obtém-se experimentalmente em função das propriedades físicas do cantilever e da calibração dos fotodetectores.

Segundo Ruan e Bhushan (1995), para converter o sinal em volts referente à força lateral e normal obtidas com o AFM, deve-se primeiro determinar o valor preciso da constante elástica de deflexão e de torção do cantilever e a sensibilidade. Inicialmente é imprescindível determinar as propriedades físicas do cantilever, tais como o comprimento, a espessura, a largura e a distância da extremidade do cantilever ao centro da ponteira e frequência de ressonância.

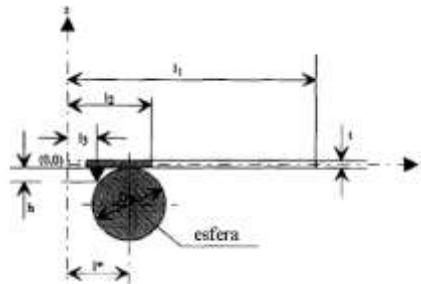
#### 3.2.1.1 Caracterização do cantilever CONTSCR-10

O processo de caracterização do cantilever consiste fundamentalmente na determinação de suas dimensões, frequência de ressonância e as constantes elásticas de deflexão e de torção.

Para a calibração do cantilever CONTSCR-10, utilizou-se o método de calibração para um cantilever de geometria retangular, adaptado a partir dos trabalhos desenvolvidos por Liu, Blanpain e Celis (1996) e Yan, Dong e Sun (2005).

Em Liu, Blanpain e Celis (1996), a calibração para um cantilever triangular fundamenta-se na aplicação de uma força na direção normal à superfície do cantilever, através de uma esfera de tungstênio com propriedades definidas, colada próxima à extremidade do cantilever, através de um micromanipulador, conforme ilustra a Figura 76.

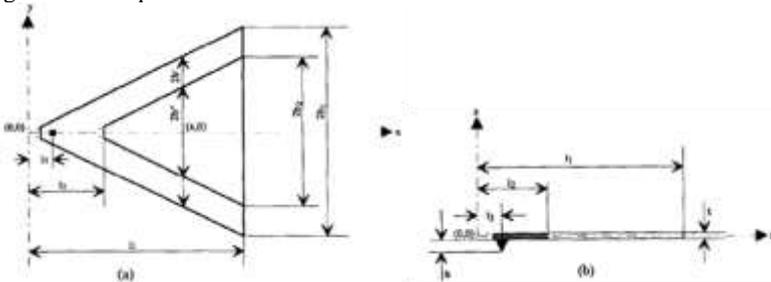
Figura 76 – Método gravimétrico para determinação da constante elástica do cantilever.



Fonte: Liu, Blanpain e Celis (1996).

Na Figura 76, a deflexão vertical do cantilever ocorre através da ação da força peso da esfera,  $p_w$ , onde  $l^*$  corresponde à distância do centro da esfera ao vértice do cantilever com formato triangular, conforme ilustra a Figura 77.

Figura 77 – Esquema de dimensões do cantilever.



Fonte: Liu, Blanpain e Celis (1996).

De acordo com as Figuras 77a e 77b, tem-se que  $l_1$ ,  $l_2$ ,  $l_3$ ,  $2b_1$ ,  $2b_2$ ,  $t$  e  $h_p$  referem-se, respectivamente, ao comprimento entre o vértice do triângulo à parte fixa do cantilever, à distância entre a borda da parte oca ao vértice do triângulo, a distância entre o centro da ponteira ao vértice do triângulo, a largura total da extremidade fixa do cantilever, a largura total da parte oca na extremidade fixa, a espessura e a altura da ponteira do cantilever.

A deflexão do cantilever na forma diferencial encontra-se representada através da Equação (108):

$$\frac{d^2z}{dx^2} = \frac{M_y}{EI_y}, \quad (108)$$

onde  $M_y$ ,  $I_y$  e  $E$  referem-se, respectivamente, ao momento de deflexão, ao momento de inércia de área em torno do eixo  $y$  e ao módulo de Young.

Para a solução da Equação (108), segundo Liu, Blanpain e Celis (1996), pode-se integrá-la em dois intervalos distintos, onde para  $l_2 \leq x \leq l_1$ , tem-se  $I_{y_1} = t^3(b_1 - b_2)/6$  e para  $l^* \leq x \leq l_2$  tem-se  $I_{y_2} = b_1 t^3 x / 6l_1$ . Com isto, integrando-se a Equação (108) tem-se como resultado a Equação (109), em  $x = l^*$ , a qual representa a deflexão do cantilever com geometria triangular.

$$Z^* = \frac{3p_w}{Et^3} \left\{ \begin{array}{l} \frac{l_1}{b_1} \left[ 3(l^*)^2 + 2(l^*)^2 \ln\left(\frac{l_2}{l^*}\right) - 4l^*l_2 + l_2^2 \right] + \\ + \frac{2}{3(b_1 - b_2)} \left[ 3(l_2^2 l^* + (l^*)^2 l_1 - (l^*)^2 l_2 - l_1^2 l^*) + l_1^3 - l_2^3 \right] \end{array} \right\}, \quad (109)$$

onde  $Z^*$  corresponde à deflexão do cantilever em  $x = l^*$ .

Para o presente trabalho, devido à geometria do cantilever ser retangular e na ausência da esfera, conforme a Figura 76, propõem-se as seguintes modificações no modelo proposto por Liu, Blanpain e Celis (1996):

- i) O referencial encontra-se sobre a extremidade do cantilever retangular, onde desta forma todas as distâncias são totais;
- ii) O peso da esfera,  $p_w$ , é substituído por uma força de qualquer intensidade em nN,  $F_{set}$ , relacionada ao set-point do AFM;
- iii)  $b_2 = 0$  ;

- iv)  $l_2 = 0$ ;  
 v)  $l^* = l_3$ , isto é a aplicação da força normal encontra-se sobre a posição da extremidade da ponteira;  
 vi) O módulo de Young,  $E$ , refere-se ao silício, sendo este um valor tabelado.

De acordo com as modificações propostas, obtém-se:

$$M_y = F_{set} (x - l_3) \quad (110)$$

$$I_y = b_1 \frac{t^3}{12}. \quad (111)$$

Substituindo a Equação (104) em (103), obtém-se:

$$\frac{d^2 z}{dx^2} = \frac{F_{set} (x - l_3)}{EI_y}. \quad (112)$$

Como na Equação (112) o produto  $EI_y$  é uma constante, propõem-se a seguinte mudança de variável, conforme a Equação (113).

$$a_1 = \frac{1}{EI_y}. \quad (113)$$

Desta forma, substituindo-se a Equação (113) em (112), obtém-se:

$$\frac{d^2 z}{dx^2} = a_1 F_{set} (x - l_3). \quad (114)$$

Aplicando o método de integrais indefinidas por substituição de variáveis na Equação (114), obtém-se:

$$\frac{d}{dx} \left( \frac{dz}{dx} \right) = a_1 F_{set} (x - l_3),$$

$$u = \frac{dz}{dx}$$

$$\frac{du}{dx} = a_1 F_{set} \cdot (x - l_3)$$

$$du = a_1 F_{set} (x - l_3) dx$$

$$u = a_1 F_{set} \int (x - l_3) dx$$

$$u = a_1 F_{set} \left[ \frac{x^2}{2} - l_3 x + B_0 \right]$$

$$\frac{dz}{dx} = a_1 F_{set} \left[ \frac{x^2}{2} - l_3 x + B_0 \right]$$

$$Z(x) = a_1 F_{set} \int \left[ \frac{x^2}{2} - l_3 x + B_0 \right] dx$$

$$Z(x) = a_1 F_{set} \left( \frac{x^3}{6} - \frac{l_3 x^2}{2} + B_0 x + B_1 \right), \quad (115)$$

onde  $B_0$  e  $B_1$  referem-se as constantes a determinar em função das condições de contorno.

As Equações (116) e (117) referem-se às condições de contorno em  $x = l_1$ .

$$Z(l_1) = 0, \quad (116)$$

$$\left. \frac{dz}{dx} \right|_{x=l_1} = 0. \quad (117)$$

Aplicando-se, respectivamente, as Equações (116) e (117) em (115), obtém-se:

$$\left( \frac{l_1^3}{6} - \frac{l_3 l_1^2}{2} + B_0 l_1 + B_1 \right) = 0, \quad (118)$$

$$\left( \frac{3l_1^3}{6} - \frac{2l_3 l_1}{2} + B_0 \right) = 0. \quad (119)$$

Isolando  $B_0$  na Equação (119) e substituindo em (118), tem-se que:

$$B_0 = \frac{2l_3 l_1 - l_1^2}{2}, \quad (120)$$

$$B_1 = \frac{-3l_3 l_1^2 + 2l_1^3}{6}. \quad (121)$$

Substituindo as Equações (120) e (121) em (115), tem-se a deflexão conforme a Equação (122):

$$Z(x) = a_1 F_{set} \left[ \frac{x^3}{6} - \frac{l_3 x^2}{2} + \left( \frac{2l_3 l_1 - l_1^2}{2} \right) x + \frac{-3l_3 l_1^2 + 2l_1^3}{6} \right]. \quad (122)$$

Aplicando  $x = l_3$ , na Equação (122), e realizando alguns arranjos, obtém-se a deflexão do cantilever no ponto de aplicação da força,  $F_{set}$ , conforme a Equação (123):

$$Z(l_3) = a_1 F_{set} \left( \frac{-2l_3^3 + 6l_3^2 l_1 - 6l_1^2 l_3 + 2l_1^3}{6} \right),$$

$$Z(l_3) = \frac{a_1 F_{set}}{3} (-l_3^3 + 3l_3^2 l_1 - 3l_1^2 l_3 + l_1^3). \quad (123)$$

Substituindo a Equação (113) em (123), obtém-se:

$$Z(l_3) = \frac{F_{set}}{3EI_y} (-l_3^3 + 3l_3^2 l_1 - 3l_1^2 l_3 + l_1^3). \quad (124)$$

Substituindo a Equação (111) em (124), obtém-se:

$$Z(l_3) = \frac{4F_{set}}{Eb_1 t^3} (-l_3^3 + 3l_3^2 l_1 - 3l_1^2 l_3 + l_1^3). \quad (125)$$

Na condição de equilíbrio tem-se a força elástica, devido à deflexão do cantilever,  $F_{lever}$ , igual à força aplicada na ponteira, conforme a Equação (126):

$$F_{lever} = k_N Z(l_3) = F_{set}. \quad (126)$$

A partir da Equação (126), a constante elástica de deflexão do cantilever,  $k_N$ , calcula-se a partir da Equação (127):

$$k_N = \frac{Eb_1 t^3}{4} (-l_3^3 + 3l_3^2 l_1 - 3l_1^2 l_3 + l_1^3)^{-1}. \quad (127)$$

O termo entre parênteses na Equação (127) pode ser escrito na forma do cubo da diferença dos termos  $l_1$  e  $l_3$ , resultando na Equação (128), sendo a mesma proposta por Yan, Dong e Sun (2005) na determinação da constante elástica de deflexão do cantilever retangular:

$$k_N = \frac{Eb_1 t^3}{4(l_1 - l_3)^3}. \quad (128)$$

Na Equação (128), o módulo de Young,  $E$ , corresponde ao valor tabelado do material que constitui o cantilever, sendo, no caso específico deste trabalho, o silício.

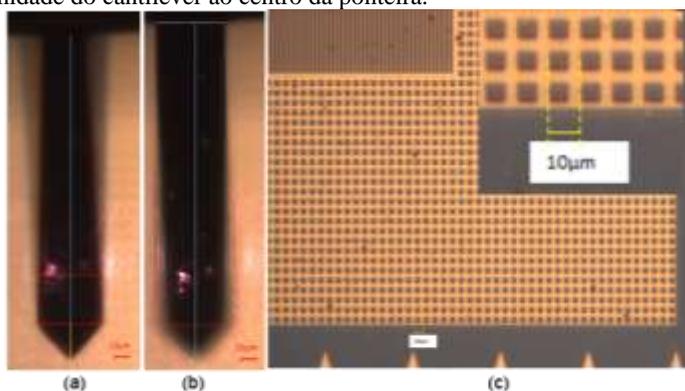
A incerteza na medida da constante elástica de deflexão do cantilever,  $\sigma_{k_N}$ , obteve-se a partir da Equação (101) aplicada à Equação (128), resultando na Equação (129).

$$\sigma_{k_N} = \left[ \left( \frac{Et^3}{4(l_1-l_3)^3} \right)^2 \sigma_{b_1}^2 + \left( \frac{3Eb_1t^2}{4(l_1-l_3)^3} \right)^2 \sigma_t^2 + \left( \frac{-3Eb_1t^3}{4(l_1-l_3)^4} \right)^2 \sigma_{l_1}^2 + \left( \frac{3Eb_1t^3}{4(l_1-l_3)^4} \right)^2 \sigma_{l_3}^2 \right]^{1/2}, \quad (129)$$

onde  $\sigma_{b_1}$ ,  $\sigma_t$ ,  $\sigma_{l_1}$  e  $\sigma_{l_3}$  referem-se, respectivamente, as incertezas nas medidas da largura, espessura, comprimento e distância da extremidade do cantilever ao centro da ponteira.

Para realizar as medidas de comprimento, largura e distância da extremidade ao centro da ponteira do cantilever, comparou-se as imagens do cantilever com uma amostra de calibração para AFM BudgetSensors, modelo HS-100MG como padrão de medida, conforme ilustrado na Figura 78, sendo as imagens obtidas com o microscópio óptico acoplado ao AFM utilizado no desenvolvimento experimental deste trabalho.

Figura 78 – Determinação das medidas do comprimento, largura e distância da extremidade do cantilever ao centro da ponteira.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

As Figuras 78a e 78b referem-se, respectivamente, às imagens do cantilever, com o foco do microscópio óptico acoplado ao AFM na extremidade e na base do cantilever, onde comparou-se as mesmas com a referência de escala padrão igual a  $10 \mu\text{m}$ , equivalente a  $(0,540 \pm 0,005) \text{ cm}$ , conforme a Figura 78c. Realizou-se, nas imagens 78a e 78b,

um conjunto de dez medidas, resultando na média e no desvio padrão da média do comprimento, da largura e da distância da extremidade ao centro da ponteira do cantilever.

A frequência de ressonância obteve-se experimentalmente, colocando-se o cantilever a oscilar, no modo não contato, numa faixa de frequência igual à especificada por Nanosensor (2014), de 1 a 57 kHz, para dez posições diferentes do feixe de laser incidente sobre o cantilever, obtendo-se, desta forma, o valor médio e o respectivo erro associado nas medidas.

A espessura do cantilever calculou-se em função da medida da frequência de ressonância do cantilever, conforme a Equação (130):

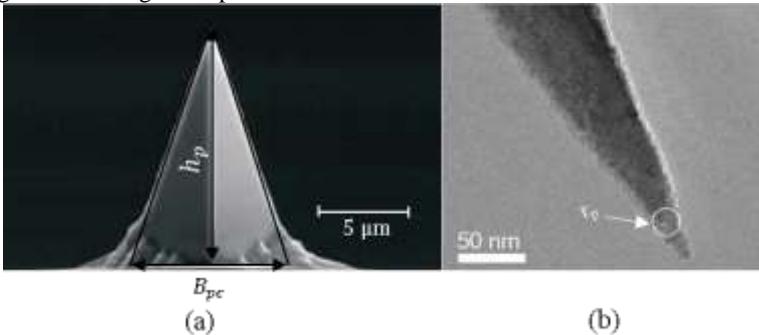
$$t = 4\pi\nu_o \sqrt{\frac{0,24\rho_c l_1(l_1-l_3)^3}{E}} \quad (130)$$

A incerteza referente à espessura do cantilever obteve-se a partir da Equação (101) aplicada à Equação (130), resultando na Equação (131):

$$\sigma_t = \sqrt{\frac{4\pi^3 0,24 l_1 \rho_c (l_1 - l_3)^3}{E} \left[ 4(l_1 - l_3)^2 \sigma_{\nu_o}^2 + \frac{\nu_o^2 (2l_1 - l_3)^3 \sigma_{l_1}^2}{l_1^2} + 9\nu_o^2 \sigma_{l_3}^2 \right]} \quad (131)$$

A medida da altura da ponteira do cantilever,  $h_p$  realizou-se de forma indireta, a partir da imagem da ponteira e sua extremidade, conforme a Figura 79.

Figura 79 – Imagem da ponteira do cantilever CONTSCR-10 e a extremidade.



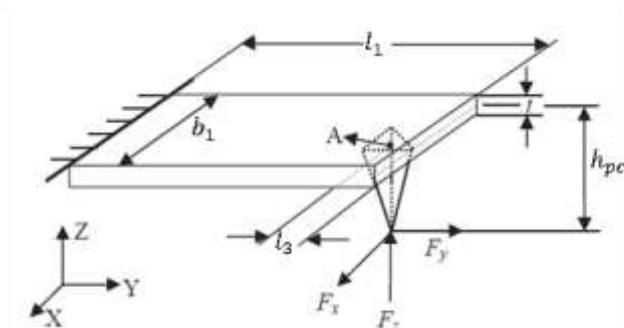
Fonte: Nanosensors (2014).

Na Figura 79a tem-se representada a ponteira do cantilever CONTSCR-10, enquanto na Figura 79b apresenta-se uma ampliação da

extremidade da ponteira. A partir destas imagens, determinou-se a altura,  $h_p$ , largura da base,  $B_{pc}$  e o raio da extremidade,  $r_p$ , da ponteira do cantilever para um conjunto de dez medidas, resultando no valor médio e no desvio padrão da média.

Devido a ação das forças aplicadas na extremidade da ponteira do cantilever, conforme a Figura 80, tem-se o efeito da torção no cantilever com geometria retangular.

Figura 80 – Forças na extremidade da ponteira do cantilever.



Fonte: Yan, Dong e Sun (2005).

Nota: Alterado.

De acordo com a Figura 80, as forças  $F_x$ ,  $F_y$  e  $F_z$ , aplicadas sobre a extremidade da ponteira, encontram-se a uma distância  $h_{pc}$  do eixo de simetria  $y$  do cantilever, onde as constantes elásticas de torção e suas respectivas incertezas, devido às forças  $F_y$  e  $F_N$  calculam-se a partir das Equações (132) a (135).

$$K_{\phi z} = \frac{Eb_1 t^3}{6(l_1 - l_3)^3}; \quad (132)$$

$$\sigma_{K_{\phi N}} = \frac{Et^3}{6(l_1 - l_3)^3} \sqrt{t^2 \left[ \sigma_{b_1}^2 + \frac{4b_1^2}{(l_1 - l_3)^2} (\sigma_{l_1}^2 + \sigma_{l_3}^2) \right] + 9b_1^2 \sigma_t^2} \quad (133)$$

$$K_{\phi y} = \frac{Eb_1 t^3}{12h_{pc}(l_1 - l_3)^3}; \quad (134)$$

$$\sigma_{K_{\phi y}} = \frac{Et^3 b_1^2}{12h_{pc}^2 (l_1 - l_3)^3} \sqrt{\frac{1}{(l_1 - l_3)^2} (\sigma_{l_1}^2 + \sigma_{l_3}^2) + \frac{\sigma_{b_1}^2}{b_1^2} + \frac{9\sigma_t^2}{t^2} + \frac{\sigma_{h_{pc}}^2}{h_{pc}^2}}, \quad (135)$$

onde  $K_{\phi_N}$  e  $K_{\phi_Y}$  correspondem, respectivamente, às constantes elásticas de torção devido à ação das forças  $F_N$  e  $F_y$  atuantes na posição  $h_{pc}$ , conforme as Equações (136) e (137):

$$h_{pc} = h_p + \frac{t}{2}, \quad (136)$$

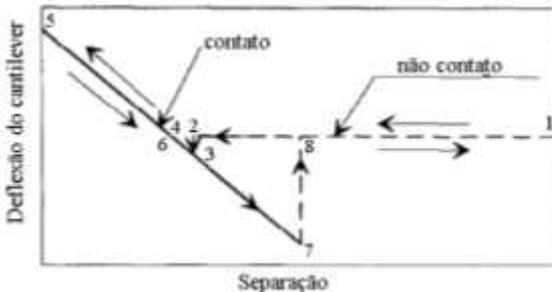
$$\sigma_{h_{pc}} = \sqrt{\sigma_{h_p}^2 + \frac{1}{4} h_t^2}. \quad (137)$$

Após determinar as constantes elásticas de torção e de deflexão do cantilever, realizou-se o processo de calibração dos fotodetectores para determinar o fator de conversão do sinal da força lateral de volt para Newton.

### 3.2.1.2 Calibração dos fotodetectores do AFM

Para realizar a calibração dos fotodetectores, utilizou-se uma amostra padrão de GaN, onde primeiramente determinou-se a sensibilidade, ou seja, a relação entre a tensão aplicada à cerâmica piezoelétrica e a deflexão vertical do cantilever, permitindo, desta forma, determinar a força normal aplicada através do sinal coletado no fotodetector, com o movimento realizado pela cerâmica, conforme a Figura 81.

Figura 81 – Força normal versus distância de separação do cantilever à superfície da amostra.



Fonte: Liu, Blanpain e Celis (1996).

De acordo com a Figura 81, no trecho 1-2, não ocorre interação entre a ponteira e a superfície da amostra. A partir da posição 3, para uma distância suficientemente pequena, ocorre uma força de atração

entre a ponta do cantilever e a superfície, denominada de forças de van der Waals. Com a aproximação à superfície, o cantilever sofre uma abrupta deflexão, posição 3-4, passando pela posição de equilíbrio na ausência de forças e, finalmente, movimenta-se na direção oposta à amostra devido a interação repulsiva, posição 4-5. A partir da posição 5, durante o processo de descarga, tem-se a redução da deflexão do cantilever, onde na posição 6 não se observa mais a deflexão do mesmo. Quando a superfície da amostra se encontra mais afastada da ponteira, a deflexão do cantilever deve-se, principalmente, pela ação de forças adesivas. Na posição 7, a força elástica no cantilever supera a máxima força adesiva, onde a ponta do cantilever salta para o estado de força livre (posição 8). A partir da posição 8, a superfície da amostra retrai-se, retornando para posição original, não ocorrendo interação entre a superfície da amostra e a ponteira. O modo contato entre a ponteira e a superfície da amostra ocorre nos trechos 3-5 e 5-8, enquanto o modo não contato ocorre nos trechos 1-2 e 8-1.

A inclinação, ou seja, a sensibilidade da curva da força, conforme a Figura 80, relaciona o sinal de deflexão do cantilever com o deslocamento da superfície da amostra, onde observam-se forças de origem atrativa e repulsiva. O vetor força de interação entre a ponteira e a amostra,  $\vec{F}_{inter}$ , calcula-se a partir da Equação (138):

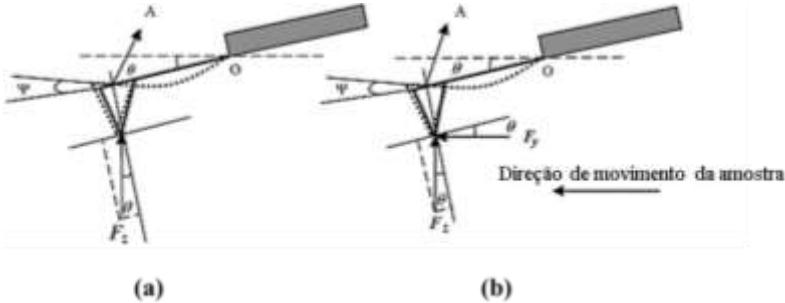
$$\vec{F}_{inter} = \vec{F}_{ad} + \vec{F}_{lever} , \quad (138)$$

onde  $\vec{F}_{ad}$  corresponde ao vetor força de adesão e  $\vec{F}_{lever}$  ao vetor força elástica devido à deflexão do cantilever.

No modo atrativo, os vetores  $\vec{F}_{ad}$  e  $\vec{F}_{lever}$  encontram-se em sentidos opostos, enquanto no modo repulsivo apresentam-se o mesmo sentido. (LIU; BLANPAIN; CELIN, 1996).

Na Figura 82 tem-se representada a ponteira do cantilever movimentando-se paralelamente e perpendicularmente ao eixo principal, com o ângulo de torção no ponto A constante. (YAN; DONG; SUN, 2005).

Figura 82 – Caminho do sinal óptico referente à deflexão na direção normal do cantilever.



Fonte: Yan, Dong e Sun (2005).

De acordo com a Figura 82a, tem-se o movimento do cantilever paralelo ao eixo de simetria, onde as forças  $F_y$  e  $F_z$  são responsáveis pela torção, enquanto na Figura 82b tem-se uma varredura perpendicular ao eixo de simetria, onde a causa da torção deve-se, principalmente, à ação da força  $F_x$ . Desta forma, o ângulo de torção relacionado aos movimentos paralelo e perpendicular ao eixo de simetria do cantilever calcula-se a partir das Equações (139) e (140):

$$\psi = \frac{F_z \cdot \cos\theta}{k_{\phi_N}} - \frac{F_z \cdot \text{sen}\theta}{k_{\phi_y}}, \quad (139)$$

$$\psi = \frac{F'_z \cdot \cos\theta}{k_{\phi_N}} - \frac{F'_z \cdot \text{sen}\theta}{k_{\phi_y}} + \frac{F_y \cdot \text{sen}\theta}{k_{\phi_N}} - \frac{F_y \cdot \cos\theta}{k_{\phi_y}}, \quad (140)$$

onde  $\psi$  corresponde à torção e  $\theta$  ao ângulo de inclinação do cantilever em relação à posição de equilíbrio.

Igualando as Equações (139) e (140), obtém-se a Equação (141):

$$(F_z - F'_z) \left[ \frac{\cos\theta}{k_{\phi_N}} - \frac{\text{sen}\theta}{k_{\phi_y}} \right] = F_y \left( \frac{\text{sen}\theta}{k_{\phi_N}} + \frac{\cos\theta}{k_{\phi_y}} \right). \quad (141)$$

Na Equação (141) o termo  $(F_z - F'_z)$  é proporcional a variação na deflexão vertical do cantilever, conforme a Equação (142):

$$F_z - F'_z = \Delta F_z k_N. \quad (142)$$

Substituindo a Equação (141) em (142) obtém-se a Equação (143):

$$F_y = \left[ \left( \frac{\frac{k_{\phi y} - tg\theta}{k_{\phi N}}}{\frac{k_{\phi y}}{k_{\phi N}} tg\theta + 1} \right) k_N \right] \Delta F_z. \quad (143)$$

De acordo com a Equação (143), o termo entre colchetes corresponde ao fator  $M^*$ , conforme a Equação (144):

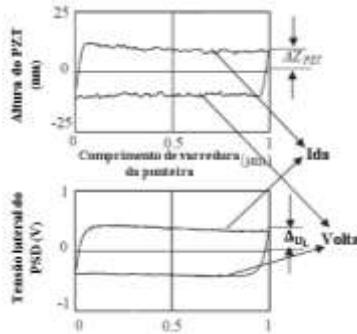
$$M^* = \left[ \left( \frac{\frac{k_{\phi y} - tg\theta}{k_{\phi N}}}{\frac{k_{\phi y}}{k_{\phi N}} tg\theta + 1} \right) k_N \right]. \quad (144)$$

Aplicando-se a Equação (101) em (144) obtém-se a incerteza correspondente ao fator  $M^*$ , conforme a Equação (145):

$$\sigma_{M^*} = \frac{1}{\left( \frac{k_{\phi y}}{k_{\phi N}} \right) tg\theta + 1} \left\{ \frac{\left( \frac{k_{\phi y} - tg\theta}{k_{\phi N}} \right)^2 \sigma_{k_N}^2 + \frac{k_N^2 \sec^4 \theta}{k_{\phi N}^2 \left( \frac{k_{\phi y}}{k_{\phi N}} tg\theta + 1 \right)^2 \left[ \left( \frac{k_{\phi y}}{k_{\phi N}} \right)^2 \sigma_{k_{\phi N}}^2 + \sigma_{k_{\phi y}}^2 \right]}{\right\}^{1/2}. \quad (145)$$

Para estabelecer a relação entre o sinal da força lateral em volt e a intensidade em Newton, realizou-se 4 varreduras horizontais de  $1 \mu\text{m}$ , com diferentes valores do ângulo de varredura,  $\alpha$ , do cantilever, medindo-se a diferença entre os valores médios da deflexão do cantilever,  $\Delta z$ , e do sinal da força lateral,  $\Delta U_L$ , referentes ao movimento de ida e volta do cantilever, conforme a Figura 83.

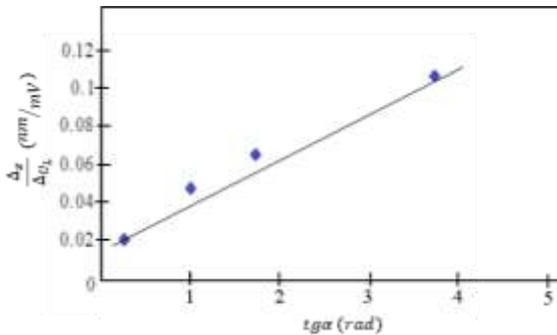
Figura 83 – Medidas de  $\Delta z$  e  $\Delta U_L$ .



Fonte: Yan, Dong e Sun (2005).

Na Figura 83, para as medidas de  $\Delta z$  e  $\Delta U_L$  manteve-se a força normal constante, sendo este valor igual ao  $F_{set}$  do AFM, onde determinou-se a razão  $\Delta z / \Delta U_L$  para cada ângulo de varredura, resultando em um diagrama conforme ilustrado na Figura 84.

Figura 84 – Relação entre  $\Delta z / \Delta U_L$  e  $tg\alpha$ .



Fonte: Yan, Dong e Sun (2005).

Nota: Alterado.

Na Figura 84 tem-se o ajuste polinomial aos pontos experimentais através de uma função afim, onde o coeficiente angular,  $tg\gamma$ , fornece a constante de calibração do fotodetector, conforme a Equação (146):

$$P = M * tg\gamma, \tag{146}$$

onde  $P$  refere-se a constante de calibração do fotodetector.

Aplicando-se a Equação (101) em (146) obtém-se a incerteza correspondente a constante de calibração do fotodetector,  $\sigma_P$ , conforme a Equação (147):

$$\sigma_P = \sqrt{tg^2\gamma \sigma_{M^*}^2 + M^{*2} \sigma_{tg\gamma}^2} . \quad (147)$$

A partir da Equação (146), devem-se converter todos os dados referentes ao sinal da força lateral de volt para Newton, conforme a Equação (148):

$$F_L = P S_{FL} , \quad (148)$$

onde  $F_L$  corresponde à intensidade da força lateral em Newton e  $S_{FL}$  ao sinal da força lateral em volt.

A incerteza da grandeza  $F_L$  calcula-se de acordo com a Equação (149):

$$\sigma_{F_L} = \sqrt{S_{FL}^2 \sigma_P^2 + P^2 \sigma_{S_{FL}}^2} . \quad (149)$$

onde  $\sigma_{S_{FL}}$  corresponde a incerteza na medida do sinal da força lateral.

Através da conversão do sinal de força lateral em volt para Newton, realizou-se experimentos em escala nanométrica referentes à caracterização da topografia e morfologia das estruturas celulósicas presentes nas amostras de papel *kraft* monolúcido, a influência da topografia e orientação das estruturas celulósicas na força lateral, a relação entre a força lateral e normal e a relação das medidas de força lateral e coeficiente de atrito nanométrico com a rugosidade superficial média.

### 3.2.2 Caracterização da topografia e morfologia das amostras de papel *kraft* monolúcido

O processo de caracterização da topografia e morfologia consiste em avaliar o comportamento da rugosidade média e determinar as dimensões das estruturas celulósicas, a partir das imagens de topografia obtidas com o AFM no modo contato, para diferentes varreduras

realizadas numa mesma região das faces brilho e fosco das amostras de papel monolúcido.

Para caracterizar a topografia em nível nanoscópico, prepararam-se quatro amostras de papel *kraft* monolúcido com  $(1,00 \pm 0,10)$  cm<sup>2</sup>, conforme a Figura 85, para realizar os primeiros experimentos com o AFM, no modo contato, o qual permite avaliar a topografia e a força lateral.

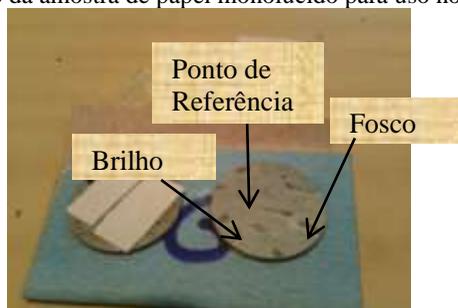
Figura 85 – Tamanho da amostra para análise no AFM.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Para realizar as medidas no AFM, cortaram-se as amostras do papel monolúcido em duas partes, sendo as mesmas sobrepostas e aderidas a um disco metálico, onde as faces superiores aparentes correspondem respectivamente ao lado brilhoso, localizado próximo ao ponto de referência no disco, e ao fosco, conforme ilustrado na Figura 86.

Figura 86 – Preparo da amostra de papel monolúcido para uso no AFM.

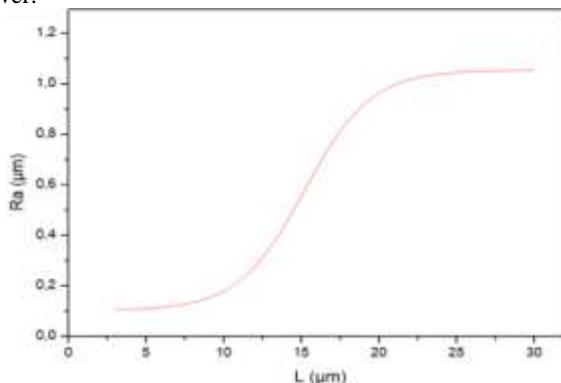


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Antes de realizar as medidas com AFM no modo contato, observaram-se as estruturas das fibras presentes nas amostras de papel *kraft* monolúcido através do microscópio óptico acoplado ao AFM.

Para determinar qual a varredura do AFM oferece maior significância no valor da rugosidade média, realizou-se um experimento com varreduras iguais a 3  $\mu\text{m}$ , 5  $\mu\text{m}$ , 10  $\mu\text{m}$ , 12  $\mu\text{m}$ , 15  $\mu\text{m}$ , 17  $\mu\text{m}$ , 20  $\mu\text{m}$ , 25  $\mu\text{m}$  e 30  $\mu\text{m}$  para as amostras A, F, G e J numa mesma região do papel, para se obter um diagrama conforme a Figura 87.

Figura 87 – Diagrama da rugosidade média em função da varredura do cantilever.



Fonte: Bhushan (2013).

Nota: Alterado.

Na Figura 87, observa-se inicialmente que a rugosidade aumenta com a varredura do AFM, onde a partir de um valor mínimo de varredura, a rugosidade não varia de forma significativa, observando-se um platô após este valor.

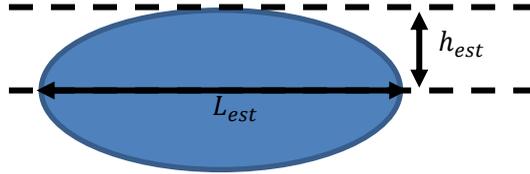
Devido a não homogeneidade das regiões presentes na superfície do papel monolúcido, para realizar as varreduras com o AFM, teve-se sempre o cuidado de escolher uma região da amostra que apresentasse uma maior extensão homogênea, para permitir a comparação da topografia das faces brilho e fosco do papel monolúcido. Para tanto utilizou-se como parâmetro imagens das amostras obtidas com microscópio óptico acoplado ao AFM.

Para medir a rugosidade média em cada varredura do AFM a partir das imagens de topografia, aplicou-se o tratamento flatten com polinômio de regressão de primeira ordem através do Software XEI 1.8.1.

As medidas do diâmetro e altura média das estruturas morfológicas referentes às fibras, microfibrilas e microfibrilas de celulose realizaram-se sobre as imagens de topografia e erro de sinal,

considerando-se o achatamento das mesmas, conforme ilustra a Figura 88.

Figura 88 - Modelo de estrutura morfológica.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Na Figura 88 tem-se representada a seção transversal das estruturas morfológicas de celulose, onde  $L_{est}$  e  $h_{est}$  referem-se, respectivamente, ao eixo maior e menor da elipse.

Para classificar as estruturas morfológicas em fibras, macrofibrilas e microfibrilas, presentes nas imagens de topografia obtidas com o AFM no modo contato, com a força normal constante, utilizou-se como referência o diâmetro médio das mesmas, conforme a Tabela 5.

Tabela 5 - Diâmetro das estruturas de celulose.

<b>Estrutura</b>	<b>Diâmetro (<math>\mu m</math>)</b>
Fibras de celulose	10 a 50
Macrofibrilas	Inferior a 1
Microfibrilas	Inferior a 0,035
Fibrilas Elementares	0,0035

Fonte: Chinga-Carrasco (2011).

Nota: Alterado.

Para caracterizar a fibra de celulose presente na face brilho da amostra A de papel monolúcido, realizou-se uma varredura de  $25 \mu m$ , onde a partir dos perfis de topografia obtidos em dez regiões diferentes ao longo da fibra, determinou-se a largura média da mesma. Segundo Menegazzo (2012), pode-se classificar as fibras de celulose como sendo de eucalipto ou de pinus, com larguras médias respectivamente iguais a  $17,31 \mu m$  e  $27,39 \mu m$ .

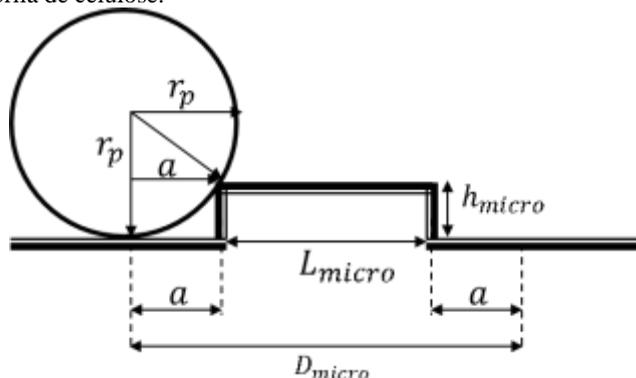
A partir da imagem da fibra de celulose, selecionaram-se quatro regiões da mesma com estruturas de macrofibrilas, obtendo-se novas imagens com dimensões respectivamente iguais a  $2,0 \mu m \times 5,0 \mu m$ .

Para visualizar com maior nitidez as macrofibrilas de celulose, primeiramente analisou-se a imagem de erro de sinal, a qual proporciona um maior realce da borda das estruturas morfológicas de menor dimensão, para uma varredura igual a  $3\ \mu\text{m}$  sobre a face fosco da amostra J de papel monolúcido.

A largura e altura média das macrofibrilas obteve-se a partir da seleção de uma mesma região pertencente às imagens de erro de sinal e de topografia, com dimensão igual a  $0,75\ \mu\text{m} \times 0,75\ \mu\text{m}$ .

Para determinar as medidas da largura e da altura média das fibras e fibrilas de celulose realizaram-se dez medidas ao longo das mesmas, considerando-se a convolução geométrica da ponteira do AFM, no modo contato com as estruturas celulósicas, sendo desconsiderada a deformação da ponteira e da superfície das amostras de papel monolúcido, conforme as Figuras 89 a 91.

Figura 89 - Convolução geométrica da ponteira do AFM em contato com a microfibrila de celulose.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Na Figura 89 tem-se representada a extremidade da ponteira esférica em contato com um obstáculo retangular, o qual representa a microfibrila de celulose, com altura e largura real, respectivamente, iguais a  $h_{micro}$  e  $L_{micro}$ .

Considerando-se a altura do obstáculo muito menor que o raio da ponteira, conforme ilustrado na Figura 89, pode-se determinar a largura da microfibrila medida através da ponteira esférica, conforme as Equações (150) e (151):

$$D = L_{micro} + 2a, \quad (150)$$

$$a = \sqrt{2r_p h_{micro} - h_{micro}^2} . \quad (151)$$

Substituindo a Equação (150) em (151) obtém-se a Equação (152):

$$D = L_{micro} + 2\sqrt{2r_p h_{micro} - h_{micro}^2} , \quad (152)$$

onde  $r_p$  corresponde ao raio da ponteira esférica.

A partir da Equação (152) aplicando-se o  $\lim_{h_{micro} \rightarrow 0} D$ , e  $\lim_{h_{micro} \rightarrow r_p}$ , obtém-se as Equações (153) e (154), respectivamente:

$$D = L_{micro} , \quad (153)$$

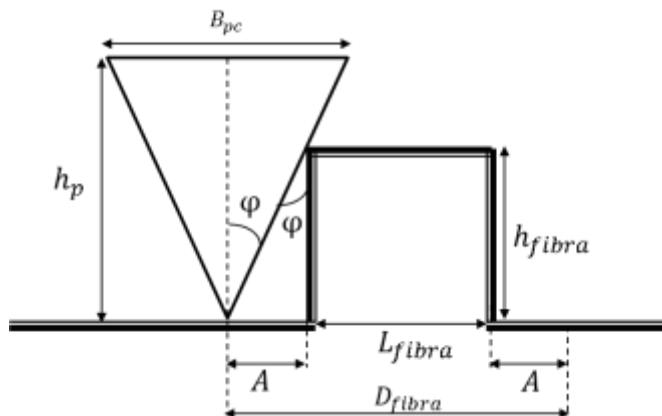
$$D = L_{micro} + 2 r_p . \quad (154)$$

Na Equação (153), quando se considera a altura das microfibrilas igual a zero, tem-se a largura medida através da ponteira igual à largura real. No entanto, quando a altura do obstáculo tende ao valor do raio da ponteira, tem-se a largura das microfibrilas acrescida de um fator igual a  $2r_p$ .

Para obstáculos das fibras e microfibrilas de celulose, com alturas superiores ao raio da extremidade da ponteira do AFM, considerou-se a parte cônica da ponteira na determinação da convolução geométrica da ponteira do AFM com estas estruturas celulósicas, conforme representado nas Figuras 90 e 91.

Na Figura 90, tem-se representada a convolução geométrica da ponteira do AFM com a fibra de celulose.

Figura 90 – Convolução geométrica da ponteira do AFM com a fibra de celulose.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

De acordo a Figura 90, tem-se representadas a altura,  $h_p$ , e a base,  $B_{pc}$ , da ponteira do AFM, bem como a altura,  $h_{fibra}$ , e largura,  $L_{fibra}$ , da fibra de celulose.

Quando ocorre a interação da ponteira do AFM com estruturas morfológicas com uma altura muito maior que o raio da extremidade da ponteira, conforme ilustra a Figura 90, considera-se a extremidade como um ponto material. Desta forma, através do ângulo de abertura  $\varphi$ , pode-se determinar a relação entre a altura e base do cantilever, bem como a altura da fibra,  $h_{fibra}$ , com a distância horizontal entre a extremidade da ponteira e o ponto de contato lateral,  $A$ , conforme as Equações (155) e (156):

$$tg\varphi = \frac{B_{pc}}{2h_p}, \quad (155)$$

$$tg\varphi = \frac{A}{h_{fibra}}, \quad (156)$$

onde  $\frac{B_{pc}}{h_p}$  representa a razão de aspecto da ponteira do AFM.

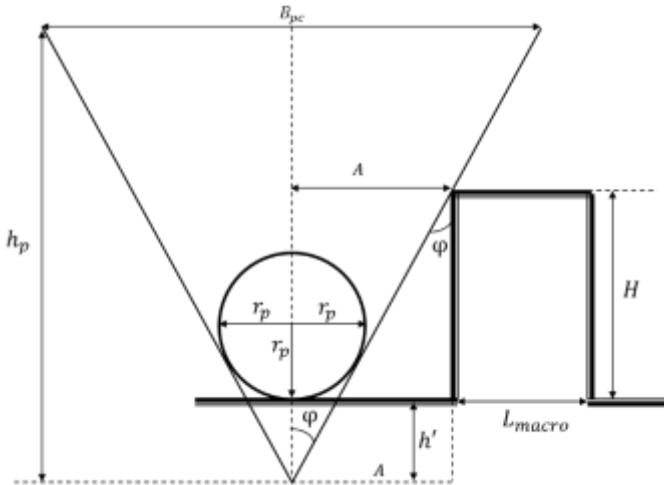
Isolando  $A$  na Equação (156) e substituindo na Equação (150), obtém-se a medida da largura da fibra,  $D_{fibra}$  conforme a Equação (158):

$$D = L_{fibra} + 2h_{fibra}tg\varphi . \quad (158)$$

A partir da Equação (158), quanto menor for o ângulo de abertura da ponteira, tem-se o valor medido mais próximo da largura real da fibra.

Em relação ao contato das microfibrilas de celulose com a ponteira do AFM, conforme ilustra a Figura 91, tem-se um caso intermediário de convolução geométrica entre a fibra e as microfibrilas de celulose.

Figura 91 – Convolução da ponteira do AFM em contato com a macrofibrila de celulose.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

De acordo com a Figura 91, devido ao fato da altura da fibra ser maior que o raio da extremidade da ponteira, considera-se tanto o raio da extremidade da ponteira, quanto à razão de aspecto, influenciando na largura medida da macrofibrilas de celulose,  $D_{macro}$ , conforme as Equações (159) a (168):

$$D = L_{macro} + 2A , \quad (159)$$

onde  $L_{macro}$  corresponde à largura real da macrofibrilas de celulose.

A partir do ângulo de abertura da ponteira tem-se:

$$tg\varphi = \frac{A}{H+h'} , \quad (160)$$

$$A = (H + h')tg\varphi , \quad (161)$$

onde  $h'$  corresponde à distância vertical entre a intersecção dos prolongamentos dos segmentos de reta tangentes à extremidade esférica da ponteira e a superfície de contato.

A partir do ângulo de abertura tem-se que:

$$tg\varphi = \frac{r_p}{r_p + h'} , \quad (162)$$

$$tg\varphi = \frac{B_{pc}}{2h_p} . \quad (163)$$

Igualando as Equações (162) e (163) e isolando  $h'$ , obtém-se a Equação (164):

$$h' = r_p \left( \frac{2h_p}{B_{pc}} - 1 \right) . \quad (164)$$

Substituindo a Equação (164) nas Equações (159) e (161), obtém-se a Equações (165) e (166):

$$A = \left[ H + r_p \left( \frac{2h_p}{B_{pc}} - 1 \right) \right] tg\varphi , \quad (165)$$

$$D_{macro} = L_{macro} + 2 \left[ H + r_p \left( \frac{2h_p}{B_{pc}} - 1 \right) \right] tg\varphi . \quad (166)$$

De acordo com a Equação (166), quando o raio da extremidade da ponteira se aproxima de zero, tem-se como resultado a Equação (167), enquanto para a altura da macrofibrilas,  $H$ , tendendo ao valor do raio da extremidade da ponteira, tem-se como resultado a Equação (168):

$$\lim_{r_{pc} \rightarrow 0} D = L_{macro} + 2Htg\varphi , \quad (167)$$

$$\lim_{H \rightarrow r_{pc}} D = L + 2r_p . \quad (168)$$

Observa-se que a Equação (167) corresponde ao resultado obtido da convolução entre a ponteira e a fibra de celulose, enquanto na Equação (168) tem-se representado o mesmo resultado apresentado pela

Equação (154), o que demonstra a consistência do modelo físico proposto através da Figura 91.

Após determinar as medidas da largura e altura média das fibras e fibrilas de celulose, avaliou-se a influência destas estruturas morfológicas na intensidade da força lateral.

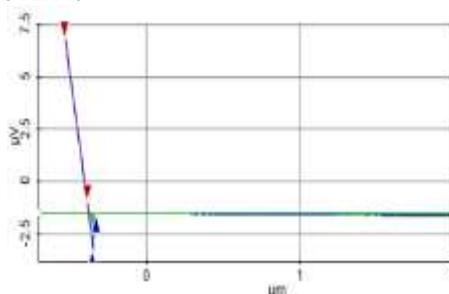
### **3.2.3 Influência das fibras e fibrilas de celulose presentes em papel *kraft* no atrito em escala nanométrica**

A influência da topografia das estruturas celulósicas na força de atrito em nível nanoscópico refere-se à identificação da contribuição das fibras, macrofibrilas e microfibrilas de celulose na intensidade da força lateral obtidas com o AFM no modo contato, através do qual obteve-se, simultaneamente, imagens de topografia e de força lateral sobre a superfície das amostras de papel *kraft* monolúcido durante o movimento de ida e volta do cantilever. As imagens foram obtidas com uma frequência de varredura igual a 0,3 Hz independente da dimensão da imagem. Durante o processo de aquisição das imagens, manteve-se o sistema de realimentação ligado, de modo a garantir a flexão normal e, conseqüentemente, a força normal constante.

Aplicou-se somente nas imagens de topografia o tratamento *flatten* com polinômio de regressão de primeira ordem através do Software XEI 1.8.1, enquanto nas imagens de força lateral não se aplicou algum processamento de imagem.

Para iniciar as medidas determinou-se, através do diagrama da tensão em função do deslocamento da cerâmica piezoelétrica na direção normal a força de adesão inicial, conforme ilustra a Figura 92, a qual deve-se adicionar ao *set-point*, a fim de se obter a força normal total aplicada à superfície das amostras de papel *kraft* monolúcido.

Figura 92 - Tensão em função do deslocamento da cerâmica piezoelétrica na direção normal do AFM.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Na Figura 92, na região compreendida entre as setas em vermelho, tem-se a região aproximadamente modelada por uma função afim, onde o coeficiente angular corresponde à medida das sensibilidades do sistema ponta-amostra durante a interação repulsiva, para as faces brilho e fosco das amostras de papel monolúcido.

Para determinar a força de adesão,  $F_{adh}$ , e a respectiva incerteza,  $\sigma_{F_{adh}}$ , conforme as Equações (169) e (170), mediu-se a diferença de potencial entre as setas em azul da Figura 92,  $\Delta V$ , a qual representa o instante em que a força elástica no cantilever supera a máxima força adesiva até o estado de força livre:

$$F_{adh} = k_c \frac{\Delta V}{S_{AB}}, \quad (169)$$

$$\sigma_{F_{adh}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta V}{S_{AB}}\right)^2 \sigma_{k_c}^2 + \left(\frac{-k_c \Delta V}{S_{AB}^2}\right)^2 \sigma_{k_c}^2}, \quad (170)$$

onde  $k_c$  corresponde a constante elástica do cantilever e  $S_{AB}$  a sensibilidade vertical da interação da extremidade da ponteira do AFM e a amostra.

Após ajustar o valor da sensibilidade nas configurações do software XEP 3.0.4 do AFM, utilizado neste trabalho, para obter a medida do sinal da força lateral e de topografia, realizaram-se varreduras de  $25 \mu\text{m} \times 25 \mu\text{m}$ ,  $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$  para a face brilho da amostra A de papel monolúcido.

Para cada imagem de força lateral obtida determinou-se, através de histogramas, o valor médio da lateral devido à influência das fibras, microfibrilas e microfibrilas de celulose. Através dos *loops* de força

lateral determinou-se o valor médio da força lateral devido à interação da ponteira de Si e a lateral e o topo das fibras e fibrilas de celulose.

Após verificar a contribuição das estruturas celulósicas na intensidade da força lateral, realizou-se um estudo sobre a possível influência da orientação destas estruturas na intensidade da força lateral.

### 3.2.3.1 Influência da orientação das estruturas celulósicas na força lateral

Para verificar a influência da orientação das estruturas celulósicas na força lateral, analisou-se imagens de topografia e de força lateral, sendo estas obtidas durante o movimento de ida e volta do cantilever, pertencentes à face brilho da amostra J de papel monolúcido, onde as fibras e microfibrilas de celulose encontram-se dispostas paralelamente e transversalmente à direção de varredura do cantilever.

As imagens de topografia e de força lateral foram obtidas simultaneamente com uma frequência de varredura igual a 0,3 Hz, com dimensão igual a  $25\ \mu\text{m} \times 25\ \mu\text{m}$  e set-point igual a  $(0,5313 \pm 0,0050)$  nN.

Para as imagens de topografia, analisaram-se dez perfis topográficos onde determinou-se a altura e a largura das fibras e microfibrilas de celulose com diferentes orientações espaciais.

Comparando-se as medidas das larguras de estruturas celulósicas menores que as fibras, com os valores de referência contidos na Tabela 5, classificaram-se as mesmas como sendo macro/microfibrilas de celulose.

Em relação às imagens de força lateral, determinou-se, através de histogramas, o valor médio da força lateral devido à influência da orientação das fibras e microfibrilas de celulose.

Através dos *loops* de força lateral, determinou-se o valor médio da força lateral devido à interação da ponteira de Si do AFM e a lateral das fibras e microfibrilas de celulose com diferentes orientações.

Para comparar qualitativamente o comportamento do coeficiente de atrito em nível macroscópico com o nanoscópico, realizaram-se experimentos de determinação do diagrama da força lateral em função da força normal para as faces brilho e fosco das amostras de papel *kraft* monolúcido.

### 3.2.4 Relação entre a força lateral e a normal a nível nanoscópico nas amostras de papel *kraft* monolúcido

Através da análise do comportamento da força lateral em relação à força normal, pode-se determinar o coeficiente de atrito em nível nanoscópico entre a ponteira do AFM e as superfícies brilho e fosco das amostras de papel monolúcido. Para realizar este experimento utilizou-se o AFM com o sistema de realimentação ligado, onde o valor da força normal é mantido constante através do *set-point* previamente selecionado.

Para obter as imagens do sinal da força lateral referente à ida e à volta do cantilever, primeiramente realizou-se uma varredura igual a  $1\ \mu\text{m}$  nas direções  $x$  e  $y$ , em cada face das amostras de papel monolúcido, a fim de garantir que as medidas fossem realizadas sobre as estruturas celulósicas presentes no papel. Após escolher a região para realização das medidas, deve-se garantir que as intensidades de força normal, ajustadas através do *set-point*, sejam corretas. Para tanto, realizou-se um ensaio de aproximação na superfície de cada face das amostras de papel monolúcido, com o sistema de realimentação desligado, gerando um diagrama da tensão, conforme ilustrado na Figura 92, em função do deslocamento da cerâmica piezoelétrica na direção normal. A partir da Figura 92 determinou-se as sensibilidades do sistema ponta-amostra durante a interação repulsiva, para as faces brilho e fosco das amostras de papel monolúcido, bem como a força de adesão e a respectiva incerteza, através das Equações (169) e (170).

Após ajustar o valor da sensibilidade nas configurações do software XEP 3.0.4 do AFM, utilizado neste trabalho para obter a medida do sinal da força lateral, realizaram-se varreduras horizontais de  $1\ \mu\text{m}$  e frequência igual a 1,0 Hz, onde variou-se a força normal durante o processo de varredura, através do *set-point*, de um valor mínimo ao máximo, compondo dez valores distintos.

Os dados experimentais referentes aos sinais da força lateral de ida e volta do cantilever foram medidos em 256 diferentes pontos em cada varredura realizada, onde a força lateral média,  $\bar{F}_L$ , determinou-se através da Equação (171):

$$\bar{F}_L = P \left( \frac{S_{FLida} - S_{FLvolta}}{2} \right), \quad (171)$$

onde  $S_{FLida}$  e  $S_{FLvolta}$  referem-se, respectivamente, ao sinal da força lateral referente ao movimento de ida e volta do cantilever, onde a

incerteza na medida de  $\bar{F}_L$  expressou-se em termos do desvio padrão da média.

Para verificar a possibilidade de um desalinhamento vertical da ponteira em relação à superfície das amostras de papel monolúcido, analisaram-se histogramas da força lateral média para cada intensidade de força normal aplicada à superfície. Para avaliar uma possível contribuição da força normal na força lateral, compararam-se os *loops* de força lateral obtidos através da intensidade mínima e máxima da força normal aplicada na face brilho da amostra A de papel monolúcido.

O coeficiente de atrito entre a ponteira de Si do AFM e as superfícies das amostras A, F, G e J de papel monolúcido obteve-se a através do ajuste polinomial de uma função afim no diagrama força lateral média em função da força normal para um conjunto de 10 pares ordenados, sendo esta metodologia também utilizada no trabalho desenvolvido por Huang, Li e Kulachenko (2009).

Segundo Vuolo (1992), o valor do coeficiente de atrito e a respectiva incerteza calculam-se a partir do conjunto de Equações (172) a (179):

$$S_{\sigma} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{\sigma_i^2}, \quad (172)$$

$$S_x = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{\sigma_i^2}, \quad (173)$$

$$S_{x^2} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i^2}{\sigma_i^2}, \quad (174)$$

$$S_y = \sum_{i=1}^n \frac{y_i}{\sigma_i^2}, \quad (175)$$

$$\Delta = S_{\sigma} S_{x^2} - (S_x)^2, \quad (176)$$

$$\mu = \frac{1}{\Delta} (S_{\sigma} S_{xy} - S_x S_y) \quad (177)$$

$$\sigma_{\mu} = \left( \frac{S_{\sigma}}{\Delta} \right)^{1/2}, \quad (178)$$

$$\sigma_i^2 = \sigma_{y_i}^2 + \left( \frac{dy}{dx} \right)_i^2 \sigma_{x_i}^2, \quad (179)$$

onde  $x_i, \sigma_{x_i}^2$  e  $y_i, \sigma_{y_i}^2$  correspondem respectivamente às medidas e às incertezas da força normal e lateral médio.

Em termos estatísticos, para verificar se há diferença significativa para o conjunto de pares de dados experimentais referentes às medidas de coeficientes de atrito em escala nanométrica entre as faces brilho e fosco das amostras de papel monolúcido, utilizou-se o teste  $t_s$  pareado a 95 % de confiança.

Para identificar o fenômeno da superfície com maior brilho, mais lisa, oferecer maior coeficiente de atrito em nível macroscópico e nanoscópico, realizaram-se ensaios preliminares referentes à medida da energia de superfície, para as amostras de papel monolúcido e apergaminhado, e ao módulo de Young das faces brilho e fosco das amostras A, F, G e J de papel monolúcido, na perspectiva de indicar quais as possíveis causas deste fenômeno.

### 3.2.4.1 Medidas de energia livre de superfície

As medidas do ângulo de contato foram realizadas no Laboratório de Materiais Porosos e Propriedades Termofísicas (LMPT) da UFSC, onde utilizou-se um goniômetro digital OCA 20, da Dataphysics, sendo utilizadas seringas Hamilton Gastight de 500  $\mu\text{L}$  e água deionizada, adquirida via um deionizador DirectQ3, fabricante Millipore, com resistividade maior que 18  $\text{M}\Omega$ .

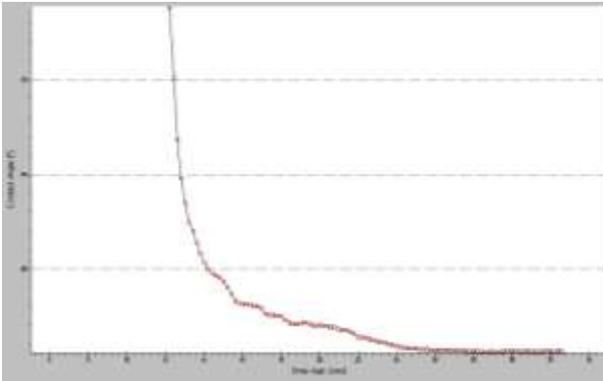
Primeiramente limpou-se a seringa utilizada neste ensaio rigorosamente, a fim de evitar quaisquer contaminações presentes em sua superfície. Para tanto, usou-se primeiramente água e sabão, seguida de enxágue com água deionizada, banho em  $\text{KOH}$  10% por 10 minutos, banho em  $\text{HNO}_3$  a 10% por 10 minutos, enxágue e novamente e banho ultrassônico em água deionizada por 10 minutos.

Após a limpeza, a seringa foi imediatamente seca com um secador serigráfico e a água para as medições retirou-se do próprio deionizador, sem a interferência de outra vidraria que pudesse conter contaminantes. Antes da deposição das gotas sobre a superfície de papel monolúcido, retirou-se a primeira gota para evitar a presença de qualquer contaminação com matéria orgânica que porventura estivesse presente na ponta da seringa.

Para realizar as análises dos ângulos de contato, depositaram-se gotas com volumes iguais a 2  $\mu\text{L}$  sobre as superfícies brilho e fosco das amostras de papel monolúcido, onde o equipamento filmou o espalhamento das gotas a 5 imagens por segundo. Para determinar o

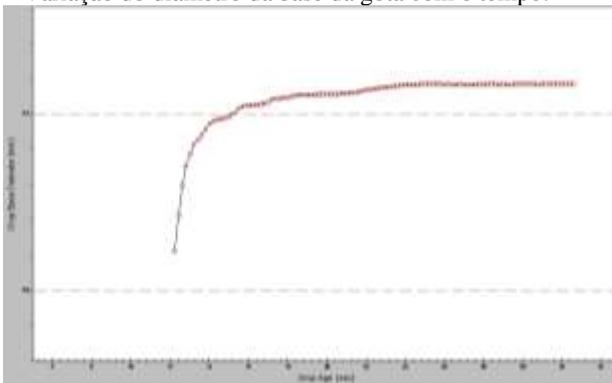
ângulo de contato estático, observaram-se as variações no ângulo de contato e o diâmetro de base da gota, conforme ilustram as Figuras 93 e 94, respectivamente.

Figura 93- Variação do ângulo de contato com o tempo para uma gota depositada na superfície das amostras de papel monolúcido e apergaminhado.



Fonte: *print screen* do software acoplado ao goniômetro digital OCA 20.

Figura 94 - Variação do diâmetro da base da gota com o tempo.



Fonte: *print screen* do software acoplado ao goniômetro digital OCA 20.

A partir das Figuras 93 e 94, determinou-se o ângulo de contato estático após a estabilização do diâmetro de base da gota, sendo este um indicativo do término de seu espalhamento. Este procedimento se faz necessário para assegurar a confiabilidade nas medidas, pois devido a facilidade na evaporação da gota, devido a suas pequenas dimensões, pode-se obter a impressão de um espalhamento contínuo e levar a

medidas menores que as reais. Segundo Yasumura (2012), o ângulo de contato mais estável para se realizar a medida ocorre quando a interferência da energia cinética da gota não é significativa, isto é onde inicia-se a absorção.

Em função do ângulo de contato e das tensões superficiais dos líquidos padrões água, formamida e diiodometano, determinaram-se as componentes dispersiva e polar da energia livre de superfície, das faces brilho e fosco das amostras de papel monolúcido e apergaminhado, a partir da teoria OWRK.

Na Tabela 6 tem-se representado os valores das tensões superficiais de cada líquido utilizado para a determinação da energia de superfície.

Tabela 6 - Valores da tensão superficial dos líquidos padrões.

Líquido	Tensão Superficial (mN/m)		
	$\gamma_L^P$	$\gamma_L^D$	$\gamma_L$
Água	51,00	21,80	72,80
Diiodometano	0,00	50,80	50,80
Formamida	19,00	39,00	58,00

Fonte: Ström, Frederiksson e Stenius (1987) e Oss et al. (1989).

Nota: Adaptado.

De acordo com a Tabela 6, utiliza-se a formamida para aumentar a precisão da componente dispersante da energia de superfície. Em cada face das amostras de papel monolúcido e apergaminhado colocaram-se 10 gotas de cada líquido sobre as superfícies, onde os resultados das medidas do ângulo do contato referem-se ao valor médio e o desvio padrão da média.

A partir do teste estatístico  $t_s$  pareado, em um nível de significância igual a 95%, avaliou-se se há diferença significativa entre as medidas de energia livre de superfície das faces brilho e fosco das amostras de papel monolúcido e apergaminhado. Desta forma, identificou-se se há influência desta grandeza no fenômeno do coeficiente de atrito da face brilho das amostras de papel monolúcido ser superior ao da face fosco.

### 3.2.4.2 Medidas do módulo de Young

Para determinar o módulo de Young das superfícies brilho e fosco das amostras de papel monolúcido, realizaram-se ensaios

experimentais de nanoindentação, onde utilizaram-se dois tipos de cantilevers com geometria retangular, Fespw e Tesp, fabricante Bruker, com as especificações nominais apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 - Valores nominais dos cantilevers.

<b>Cantilever</b>	<b><math>k_N</math> (N/m)</b>	<b><math>w</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b><math>l_1</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b><math>f</math> (kHz)</b>	<b><math>r_p</math> (nm)</b>
Fespw	2,8	28	225	75	8 a 12
Tesp	42	40	125	320	8 a 12

Fonte: Bruker (2014a, 2014b).

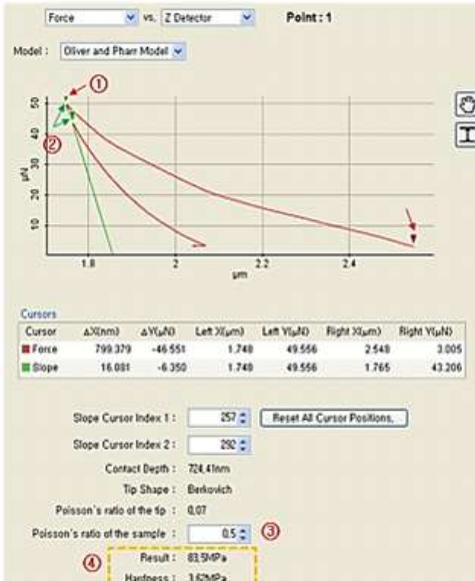
A partir dos dados contidos na Tabela 7, primeiramente gravou-se no software XEP 3.0.4, acoplado ao AFM, o valor da constante elástica para cada cantilever e, posteriormente, a partir de uma amostra padrão de GaN, com o módulo de Young e coeficiente de Poisson tabelados, determinou-se a sensibilidade e o raio de curvatura da extremidade da ponteira,  $r_p$ .

Para a determinação do raio de curvatura da extremidade da ponteira,  $r_p$ , obteve-se uma imagem com varredura igual a 5  $\mu\text{m}$  no modo *tapping*, com a ponteira Fespw e de 1  $\mu\text{m}$  com a ponteira Tesp, a fim de identificar a região da superfície da amostra para realizar o processo de indentação. Deve-se observar que ao selecionar o modo *tapping* do AFM, o *set-point* do software controlador encontra-se em unidades de distância (nanômetros), isto é para menores valores de distância tem-se o aumento na intensidade da força aplicada sobre a superfície da amostra analisada.

A partir da amostra de GaN, mediu-se, inicialmente, a sensibilidade do sistema ponta-amostra durante a interação repulsiva, a partir do software XEP 3.0.4 acoplado ao AFM, na opção “Calibration A-B Sensitivity calculate”, a fim de garantir os valores corretos de força normal sobre a superfície. Após este procedimento, determinou-se o raio da ponteira do cantilever, a partir do modelo hertziano, com geometria de curvatura da extremidade da ponteira do AFM parabólica, conforme ilustra a Figura 95.



Figura 96 - Método de Oliver-Pharr na determinação do módulo de Young



Fonte: XEI (2011).

De acordo com a Figura 96, para se determinar o módulo de Young realizou-se os seguintes procedimentos:

- Posicionar o par de cursores em vermelho nas posições mínima e máxima da curva de carga;
- Posicionar o cursor verde na posição máxima e sobre a curva de descarga;
- Informar o coeficiente de Poisson da amostra;
- Partindo do pressuposto que qualquer deformação da superfície durante a curva de descarga seja de natureza elástica, o módulo de Young da superfície da amostra,  $E_s$ , calcula-se a partir da Equação (180):

$$\frac{1}{E_{ef}} = \frac{1-\gamma_s^2}{E_s} + \frac{1-\gamma_p^2}{E_p}, \quad (180)$$

onde  $E_{ef}$  corresponde ao módulo de Young efetivo e  $E_s$ ,  $\gamma_s$  e  $E_p$ ,  $\gamma_p$  correspondem, respectivamente, ao módulo de Young da superfície e o coeficiente de Poisson da amostra e da ponteira do AFM.

Como o software XEI 1.8 assume que o material da ponteira é diamante, com  $E_p = 1141 \text{ GPa}$  e  $\gamma_p = 0,07$ , para determinar o módulo de Young, através da indentação realizada com a ponteira Tesp nas amostras de papel monolúcido ponteira, utilizou-se a seguinte estratégia:

- a) A partir do valor do  $E_s$  fornecido pelo programa XEI 1.8, com os dados da ponteira de diamante pré-estabelecidos, calculou-se o  $E_{ef}$  através da Equação (161);
- b) A partir do  $E_{ef}$  recalculou-se o novo  $E_s$  através da Equação (180).

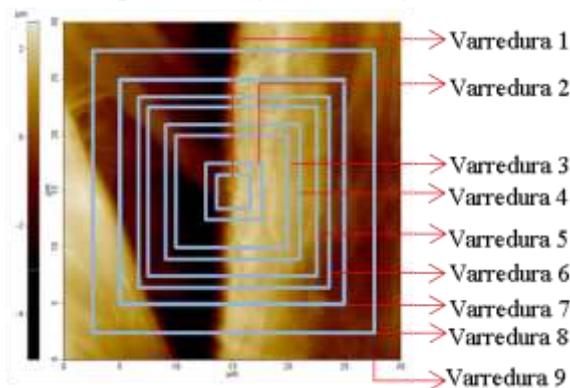
Para verificar se a causa da face brilho apresentar maior coeficiente de atrito que a face fosca de papel monolúcido, em nível macro e nanoscópico, encontra-se relacionada a uma propriedade mecânica de cada superfície do papel, avaliou-se se há diferença estatística, a partir do teste  $t_s$  pareado, do módulo de Young obtido experimentalmente para as faces das amostras de papel monolúcido.

A partir das medidas do módulo de elasticidade, espera-se observar que quanto menor módulo de Young da superfície da amostra de papel monolúcido, tem-se uma maior área de contato com a extremidade da ponteira do AFM e, conseqüentemente, um maior coeficiente de atrito em nível macroscópico e nanoscópico. (BUTT; GRAF; KAPPL, 2003).

### 3.2.5 Estudo da relação das medidas de força lateral e coeficiente de atrito nanométrico com a rugosidade média

A partir das imagens de topografia para diferentes varreduras realizadas numa mesma região das amostras de papel monolúcido, analisou-se o comportamento da força lateral em função da rugosidade, para um conjunto de nove varreduras, em cada face das amostras A, F, G e J de papel monolúcido, conforme ilustra a Figura 97.

Figura 97 - Varreduras para medir rugosidade e força lateral.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

De acordo com a Figura 97, realizaram-se varreduras com o AFM no modo contato, respectivamente iguais a 3  $\mu\text{m}$ , 5  $\mu\text{m}$ , 10  $\mu\text{m}$ , 12  $\mu\text{m}$ , 15  $\mu\text{m}$ , 17  $\mu\text{m}$ , 20  $\mu\text{m}$ , 25  $\mu\text{m}$  e 30  $\mu\text{m}$ , onde registrou-se as imagens de topografia e de força lateral referentes ao movimento de ida e de volta do cantilever.

Para obter as medidas da rugosidade e da força lateral em cada varredura, realizaram-se as seguintes etapas de tratamento e operação com imagens:

- a) Planificar as imagens de topografia, com a aplicação do tratamento *flatten*, obtendo-se a rugosidade média da altura da superfície referente à área varrida no AFM;
- b) Subtrair as imagens do sinal da força lateral, referentes à ida e a volta do cantilever, obtendo-se uma nova imagem denominada imagem da diferença dos sinais de força lateral;
- c) Dividir por dois a imagem da diferença dos sinais de força lateral, obtendo-se desta forma uma nova imagem, denominada de sinal da força lateral média;
- d) A partir da nova imagem do sinal da força lateral média, determinar o valor médio e o respectivo desvio padrão da média;
- e) Converter o sinal de força lateral de volt para Newton, com sua respectiva incerteza, de acordo com as Equações (148) e (149).

A partir dos dados experimentais, referentes à rugosidade média e a força lateral, analisou-se, através de diagramas, a possível relação entre estas grandezas.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados os resultados referentes à caracterização das amostras de papel monolúcido e apergaminhado em nível industrial, determinando-se as medidas de espessura, gramatura, densidade, aspereza Bendtsen, permeância, brilho e o coeficiente de atrito estático a partir da norma TAPPI (1995). Em nível nanoscópico, os resultados referem-se ao processo de conversão do sinal de força lateral de volt para nanoNewton, caracterização da topografia e morfologia das estruturas celulósicas presentes nas amostras de papel monolúcido A, F, G e J, influência da topografia e orientação das estruturas celulósicas na força lateral, a relação entre a força lateral e normal, medidas de energia livre de superfície e módulo de Young e o estudo da relação entre as medidas de força lateral e coeficiente de atrito nanométrico com a microrrugosidade média superficial.

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS EM NÍVEL INDUSTRIAL

Nas Tabelas 8 e 9 apresentam-se os resultados da espessura, gramatura e densidade, enquanto nas Tabelas 10 e 11 tem-se as medidas da aspereza Bendtsen, permeância e do brilho referentes à caracterização física das amostras de papel *kraft* monolúcido e apergaminhado em nível industrial.

Tabela 8 - Espessura, gramatura e densidade das amostras de papel monolúcido.

<b>Amostra</b>	<b><math>e_{am}</math> (<math>\mu m</math>)</b>	<b><math>g_{mt}</math> (<math>\frac{g}{m^2}</math>)</b>	<b><math>\rho_{am}</math> (<math>\frac{g}{cm^3}</math>)</b>
A	91,7 ± 1,3	80,09 ± 0,20	0,873 ± 0,015
B	89,4 ± 1,1	79,90 ± 0,13	0,894 ± 0,011
C	92,2 ± 1,1	80,50 ± 0,13	0,873 ± 0,011
D	89,3 ± 1,0	79,23 ± 0,06	0,887 ± 0,011
E	88,9 ± 1,2	80,82 ± 0,14	0,910 ± 0,014
F	91,7 ± 1,2	79,92 ± 0,15	0,872 ± 0,014
G	87,0 ± 1,1	80,98 ± 0,18	0,931 ± 0,012
H	90,6 ± 1,1	80,00 ± 0,18	0,883 ± 0,013
I	89,1 ± 1,1	79,80 ± 0,21	0,896 ± 0,012
J	87,9 ± 1,1	80,28 ± 0,17	0,913 ± 0,012

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 9 - Espessura, gramatura e densidade das amostras de papel *kraft* apergaminhado.

Amostra	$e_{am}$ ( $\mu\text{m}$ )	$g_{mt}$ ( $\frac{\text{g}}{\text{m}^2}$ )	$\rho_{am}$ ( $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ )
L	150,2 $\pm$ 1,4	109,52 $\pm$ 0,16	0,7294 $\pm$ 0,0084
M	148,8 $\pm$ 1,1	109,30 $\pm$ 0,24	0,7373 $\pm$ 0,0063
N	150,2 $\pm$ 1,0	109,70 $\pm$ 0,08	0,7277 $\pm$ 0,0051
O	154,0 $\pm$ 1,2	109,50 $\pm$ 0,21	0,7111 $\pm$ 0,0065
P	146,4 $\pm$ 1,2	108,27 $\pm$ 0,09	0,7032 $\pm$ 0,0067

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A partir das Tabelas 8 e 9, observa-se que nas amostras de A a J, a espessura média foi igual a (89,8  $\pm$  1,1)  $\mu\text{m}$  e (149,2  $\pm$  1,2)  $\mu\text{m}$  para as amostras L a P. O fato das amostras de papel monolúcido apresentarem menor espessura associa-se ao processo de fabricação das mesmas, pois no papel monolúcido utiliza-se um cilindro monolúcido, o qual reduz a espessura e proporciona brilho em uma das faces do papel.

A relação de proporcionalidade entre a espessura e a gramatura das amostras de papel monolúcido, em média igual a (1,372  $\pm$  0,011)  $\text{cm}^3/\text{g}$ , possui relação com o fato de existir um maior percentual de eucalipto, 70%, na composição. (CIT, 2007).

No estudo realizado por Cit (2007), a composição de 70% de eucalipto no papel resultou na maior gramatura média igual a 69,3g/m<sup>2</sup>, com espessura média 121,9 $\mu\text{m}$  e densidade aparente igual a 0,5690 g/cm<sup>3</sup>.

Tabela 10 - Aspreza Bendtsen, permeância ( $L_p$ ) e brilho ( $B_{am}$ ) das amostras de papel *kraft* monolúcido.

Amostra	Bendtsen	$L_p$ ( $\frac{\text{s}}{100\text{ml}}$ )	$B_{am}$ (%)
$A_{\text{brilho}}$	56 $\pm$ 1	13,42 $\pm$ 0,01	27,1 $\pm$ 1,4
$A_{\text{fosco}}$	252 $\pm$ 1	13,52 $\pm$ 0,01	8,20 $\pm$ 0,10
$B_{\text{brilho}}$	46 $\pm$ 1	21,81 $\pm$ 0,01	27,29 $\pm$ 0,34
$B_{\text{fosco}}$	228 $\pm$ 1	23,13 $\pm$ 0,01	8,80 $\pm$ 0,10
$C_{\text{brilho}}$	50 $\pm$ 1	21,95 $\pm$ 0,01	26,75 $\pm$ 0,62
$C_{\text{fosco}}$	298 $\pm$ 1	22,81 $\pm$ 0,01	9,20 $\pm$ 0,10
$D_{\text{brilho}}$	86 $\pm$ 1	15,80 $\pm$ 0,01	25,94 $\pm$ 0,72
$D_{\text{fosco}}$	285 $\pm$ 1	16,11 $\pm$ 0,01	8,20 $\pm$ 0,10

Tabela 10 - Aspereza Bendtsen, permeância ( $L_p$ ) e do brilho ( $B_{am}$ ) das amostras de papel *kraft* monolúcido. (continuação)

<b>Amostra</b>	<b>Bendtsen</b>	<b><math>L_p</math></b>	<b><math>(\frac{s}{100ml})</math></b>	<b><math>B_{am}</math></b>	<b>(%)</b>
E <sub>brilho</sub>	60 ± 1	20,31 ± 0,01	24,40 ± 0,47		
E <sub>fosco</sub>	233 ± 1	21,25 ± 0,01	9,50 ± 0,10		
F <sub>brilho</sub>	54 ± 1	18,08 ± 0,01	26,49 ± 0,50		
F <sub>fosco</sub>	266 ± 1	19,34 ± 0,01	8,80 ± 0,10		
G <sub>brilho</sub>	55 ± 1	19,73 ± 0,01	25,70 ± 0,42		
G <sub>fosco</sub>	201 ± 1	20,78 ± 0,01	10,30 ± 0,10		
H <sub>brilho</sub>	51 ± 1	17,84 ± 0,01	26,39 ± 0,55		
H <sub>fosco</sub>	270 ± 1	19,09 ± 0,01	9,20 ± 0,10		
I <sub>brilho</sub>	49 ± 1	21,02 ± 0,01	25,59 ± 0,73		
I <sub>fosco</sub>	172 ± 1	22,45 ± 0,01	8,80 ± 0,10		
J <sub>brilho</sub>	57 ± 1	20,23 ± 0,01	24,90 ± 0,10		
J <sub>fosco</sub>	218 ± 1	20,34 ± 0,01	10,40 ± 0,10		

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A partir da Tabela 10, observa-se para as amostras de A a J um Bendtsen e brilho médio para as faces brilho e fosco, respectivamente, iguais a  $(56,40 \pm 0,32)$  e  $(242,30 \pm 0,32)$  e  $(26,06 \pm 0,21)$  % e  $(9,140 \pm 0,032)$  %. De acordo com estes resultados, observa-se um efeito do acabamento de superfície realizado com o cilindro monolúcido em proporcionar um maior brilho à face com menor Bendtsen, correspondente à face mais lisa das amostras de papel *kraft* monolúcido.

Tabela 11 Aspereza Bendtsen, permeância ( $L_p$ ) e do brilho ( $B_{am}$ ) das amostras de papel *kraft* apergaminhado. (continua)

<b>Amostra</b>	<b>Bendtsen</b>	<b><math>L_p</math></b>	<b><math>(\frac{s}{100ml})</math></b>	<b><math>B_{am}</math></b>	<b>(%)</b>
L <sub>brilho</sub>	396 ± 1	13,27 ± 0,01	6,80 ± 0,10		
L <sub>fosco</sub>	339 ± 1	12,70 ± 0,01	5,60 ± 0,10		
M <sub>brilho</sub>	423 ± 1	11,47 ± 0,01	7,10 ± 0,10		
M <sub>fosco</sub>	378 ± 1	12,22 ± 0,01	5,20 ± 0,10		

Tabela 11 - Aspereza Bendtsen, permeância ( $L_p$ ) e do brilho ( $B_{am}$ ) das amostras de papel *kraft* apergaminhado. (continuação)

Amostra	Bendtsen	$L_p$ ( $\frac{s}{100ml}$ )	$B_{am}$ (%)
N <sub>brilho</sub>	456 ± 1	11,81 ± 0,01	6,20 ± 0,10
N <sub>fosco</sub>	338 ± 1	11,22 ± 0,01	5,20 ± 0,10
O <sub>brilho</sub>	335 ± 1	13,50 ± 0,01	6,70 ± 0,10
O <sub>fosco</sub>	267 ± 1	13,02 ± 0,01	6,40 ± 0,10
P <sub>brilho</sub>	305 ± 1	17,05 ± 0,01	7,30 ± 0,10
P <sub>fosco</sub>	196 ± 1	16,92 ± 0,01	5,80 ± 0,10

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A partir da Tabela 11, observa-se para as amostras de L a P um Bendtsen e brilho médio para as faces brilho e fosco, respectivamente, iguais a  $(383,00 \pm 0,45)$  e  $(303,60 \pm 0,32)$  e  $(6,820 \pm 0,045)$  % e  $(5,640 \pm 0,045)$  %. Devido ao fato do papel apergaminhado não ser submetido ao tratamento mecânico de superfície através do cilindro monolúcido, observa-se uma menor diferença entre os valores médios da lisura Bendtsen e do brilho em ambas as faces analisadas. Ainda, a partir dos resultados apresentados na Tabela 11, observa-se que o lado rugoso das amostras L a P, apresentou maior brilho para os resultados com maior Bendtsen e permeância onde, conforme Santos (2009), o maior brilho nestes casos refere-se às estruturas com maior macrorrugosidade, onde a forma e geometria dos poros apresentam-se como fatores determinantes no fenômeno da reflexão luminosa.

#### 4.1.1 Determinação do coeficiente de atrito estático pelo método do plano inclinado

A aplicação de um método tradicional na determinação do coeficiente de atrito estático é de suma importância para que se possa comparar e analisar os resultados obtidos com o microscópio de força atômica no atrito entre a ponta de Si do AFM e as estruturas celulósicas presentes nas amostras de papéis monolúcido utilizadas neste trabalho.

Nas Tabelas 12 e 13 encontram-se as medidas dos ângulos e dos coeficientes de atrito estático entre as faces brilho no plano inclinado, no sentido longitudinal, para as amostras de papel *kraft* monolúcido e apergaminhado, respectivamente.

Tabela 12 - Medidas do ângulo e do coeficiente de atrito estático entre os lados com brilho, no sentido longitudinal, para as amostras de papel *kraft* monolúcido com intervalo de confiança de 95%. (continua)

Amostra	$\theta_s$ (°)	$\mu_s$
A	17,8 ± 1,1	0,320 ± 0,023
B	19,2 ± 1,2	0,349 ± 0,029
C	19,0 ± 1,4	0,345 ± 0,032
D	19,8 ± 1,8	0,360 ± 0,046
E	23,2 ± 1,3	0,430 ± 0,032
G	18,0 ± 1,8	0,326 ± 0,047
H	19,0 ± 1,0	0,344 ± 0,021
I	18,5 ± 1,2	0,335 ± 0,027
J	15,4 ± 1,0	0,275 ± 0,020

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 13 - Medidas do ângulo e do coeficiente de atrito estático entre os lados com brilho, no sentido longitudinal, para as amostras de papel *kraft* apergaminhado com intervalo de confiança de 95%.

Amostra	$\theta_s$ (°)	$\mu_s$
L	21,4 ± 1,1	0,392 ± 0,023
M	14,8 ± 1,1	0,264 ± 0,021
N	11,6 ± 1,0	0,205 ± 0,019
O	20,6 ± 1,2	0,376 ± 0,028
P	23,4 ± 1,0	0,433 ± 0,022

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Nas Tabelas 14 e 15 tem-se as medidas dos ângulos e dos coeficientes de atrito estático entre as faces com brilho no plano inclinado, no sentido transversal, para cada amostra.

Tabela 14 - Medidas do ângulo e do coeficiente de atrito estático entre os lados com brilho, no sentido transversal, para as amostras de papel *kraft* monolúcido, com intervalo de confiança de 95%. (continua)

Amostra	$\theta_s$ (°)	$\mu_s$
A	14,5 ± 1,4	0,259 ± 0,033
B	18,8 ± 1,8	0,340 ± 0,045
C	13,8 ± 1,2	0,245 ± 0,025
D	25,3 ± 1,0	0,472 ± 0,023
E	13,0 ± 1,2	0,231 ± 0,026
F	16,0 ± 1,3	0,287 ± 0,029

Tabela 14 - Medidas do ângulo e do coeficiente de atrito estático entre os lados com brilho, no sentido transversal, para as amostras de papel *kraft* monolúcido, com intervalo de confiança de 95%. (continuação)

Amostra	$\theta_s$ (°)	$\mu_s$
G	$18,0 \pm 2,1$	$0,326 \pm 0,054$
H	$12,6 \pm 1,2$	$0,224 \pm 0,024$
I	$24,8 \pm 1,2$	$0,462 \pm 0,031$
J	$17,2 \pm 1,0$	$0,310 \pm 0,020$

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 15 - Medidas do ângulo e do coeficiente de atrito estático entre os lados com brilho, no sentido transversal, para as amostras de papel *kraft* apergaminhado, com intervalo de confiança de 95%.

Amostra	$\theta_s$ (°)	$\mu_s$
L	$21,6 \pm 1,3$	$0,396 \pm 0,032$
M	$20,0 \pm 1,1$	$0,364 \pm 0,023$
N	$12,4 \pm 1,0$	$0,220 \pm 0,019$
O	$17,0 \pm 1,0$	$0,306 \pm 0,019$
P	$23,4 \pm 1,0$	$0,433 \pm 0,021$

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Nas Tabelas 16 e 17 tem-se as medidas do ângulo e dos coeficientes de atrito estático entre os lados com brilho e fosco no plano inclinado, no sentido longitudinal, para as amostras de papel *kraft* monolúcido.

Tabela 16 - Medidas do ângulo e do coeficiente de atrito estático entre os lados brilho e fosco, no sentido longitudinal para as amostras de papel *kraft* monolúcido, com intervalo de confiança de 95%.

Amostra	$\theta_s$ (°)	$\mu_s$
A	$15,8 \pm 1,8$	$0,283 \pm 0,044$
B	$17,5 \pm 1,4$	$0,316 \pm 0,034$
C	$16,8 \pm 2,3$	$0,302 \pm 0,056$
D	$15,2 \pm 1,7$	$0,273 \pm 0,041$
E	$13,0 \pm 1,2$	$0,231 \pm 0,026$
F	$16,0 \pm 1,3$	$0,287 \pm 0,029$
G	$15,0 \pm 1,9$	$0,269 \pm 0,047$
H	$16,7 \pm 1,3$	$0,300 \pm 0,029$
I	$18,2 \pm 1,2$	$0,328 \pm 0,025$
J	$13,4 \pm 1,2$	$0,238 \pm 0,026$

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 17 - Medidas do ângulo e do coeficiente de atrito estático entre os lados com brilho e fosco, no sentido longitudinal, para as amostras de papel *kraft* apergaminhado, com intervalo de confiança de 95%.

Amostra	$\theta_s$ (°)	$\mu_s$
L	$11,8 \pm 1,1$	$0,209 \pm 0,021$
M	$21,2 \pm 1,0$	$0,388 \pm 0,021$
N	$21,8 \pm 1,1$	$0,400 \pm 0,023$
O	$17,0 \pm 1,0$	$0,306 \pm 0,020$
P	$20,4 \pm 1,4$	$0,372 \pm 0,035$

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Os resultados apresentados nas Tabelas 12 a 17, para o coeficiente de atrito medido em escala macroscópica na direção longitudinal de contato entre as amostras de papel *kraft* monolúcido encontram-se de acordo com os apresentados por Mustatã (1997) e Huang, Li e Kilachenko (2009) no estudo do atrito entre fibras.

Nas Tabelas 18 e 19 tem-se as medidas do ângulo e dos coeficientes de atrito estático entre os lados com brilho e fosco no plano inclinado, no sentido transversal, para as amostras de papel *kraft* monolúcido e apergaminhado.

Tabela 18 - Medidas do ângulo e do coeficiente de atrito estático entre os lados com brilho e fosco, no sentido transversal, para as amostras o papel *kraft* monolúcido, com intervalo de confiança de 95%.

Amostra	$\theta_s$ (°)	$\mu_s$
A	$16,5 \pm 1,4$	$0,296 \pm 0,032$
B	$14,8 \pm 1,6$	$0,264 \pm 0,038$
C	$15,2 \pm 1,5$	$0,273 \pm 0,036$
D	$17,0 \pm 1,6$	$0,306 \pm 0,038$
E	$11,8 \pm 1,0$	$0,209 \pm 0,019$
F	$13,5 \pm 1,6$	$0,241 \pm 0,036$
G	$15,2 \pm 1,0$	$0,273 \pm 0,020$
H	$12,2 \pm 1,3$	$0,216 \pm 0,028$
I	$25,0 \pm 1,0$	$0,466 \pm 0,021$
J	$15,4 \pm 1,1$	$0,276 \pm 0,022$

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 19 - Medidas do ângulo e do coeficiente de atrito estático entre os lados com brilho e fosco, no sentido transversal, para o papel *kraft* apergaminhado, com intervalo de confiança de 95%.

<b>Amostra</b>	<b><math>\theta_s</math> (°)</b>	<b><math>\mu_s</math></b>
L	$11,8 \pm 1,2$	$0,209 \pm 0,024$
M	$15,6 \pm 1,0$	$0,279 \pm 0,020$
N	$17,6 \pm 1,0$	$0,317 \pm 0,020$
O	$10,0 \pm 1,0$	$0,176 \pm 0,018$
P	$16,2 \pm 1,1$	$0,291 \pm 0,021$

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Nas Tabelas 20 e 21, tem-se as medidas dos ângulos e dos coeficientes de atrito estático entre os lados fosco no plano inclinado, no sentido longitudinal, para as amostras de papel *kraft* monolúcido e apergaminhado.

Tabela 20 - Medidas do ângulo e do coeficiente de atrito estático entre os lados fosco, no sentido longitudinal, para as amostras de papel *kraft* monolúcido, com intervalo de confiança de 95%.

<b>Amostra</b>	<b><math>\theta_s</math> (°)</b>	<b><math>\mu_s</math></b>
A	$17,50 \pm 1,3$	$0,316 \pm 0,030$
B	$14,2 \pm 1,3$	$0,254 \pm 0,029$
C	$15,0 \pm 1,2$	$0,268 \pm 0,026$
D	$16,7 \pm 1,1$	$0,299 \pm 0,021$
E	$13,8 \pm 1,4$	$0,246 \pm 0,031$
F	$13,8 \pm 1,3$	$0,246 \pm 0,028$
G	$13,7 \pm 1,5$	$0,245 \pm 0,035$
H	$13,2 \pm 1,5$	$0,234 \pm 0,033$
I	$12,6 \pm 1,0$	$0,224 \pm 0,019$
J	$13,2 \pm 1,0$	$0,234 \pm 0,020$

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 21 - Medidas do ângulo e do coeficiente de atrito estático entre os lados fosco, no sentido longitudinal, para as amostras de papel *kraft* apergaminhado, com intervalo de confiança de 95%.

<b>Amostra</b>	<b><math>\theta_s</math> (°)</b>	<b><math>\mu_s</math></b>
L	$14,6 \pm 1,1$	$0,261 \pm 0,023$
M	$16,0 \pm 1,0$	$0,287 \pm 0,019$
N	$17,4 \pm 1,1$	$0,313 \pm 0,022$
O	$18,4 \pm 1,1$	$0,333 \pm 0,022$
P	$13,0 \pm 1,0$	$0,231 \pm 0,018$

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Nas Tabelas 22 e 23 tem-se as medidas dos ângulos e dos coeficientes de atrito estático entre os lados fosco no plano inclinado, no sentido transversal, para cada amostra.

Tabela 22 - Medidas do ângulo e do coeficiente de atrito estático entre os lados fosco, no sentido transversal, para as amostras de papel *kraft* monolúcido, com intervalo de confiança de 95%.

<b>Amostra</b>	<b><math>\theta_s</math> (°)</b>	<b><math>\mu_s</math></b>
A	$16,8 \pm 1,6$	$0,302 \pm 0,047$
B	$14,5 \pm 1,1$	$0,259 \pm 0,023$
C	$14,2 \pm 1,8$	$0,254 \pm 0,042$
D	$11,7 \pm 1,3$	$0,207 \pm 0,028$
E	$11,5 \pm 1,0$	$0,203 \pm 0,020$
F	$15,2 \pm 1,3$	$0,272 \pm 0,030$
G	$13,7 \pm 1,4$	$0,244 \pm 0,032$
H	$15,0 \pm 1,2$	$0,268 \pm 0,027$
I	$15,0 \pm 1,0$	$0,268 \pm 0,019$
J	$11,2 \pm 1,1$	$0,198 \pm 0,020$

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 23 - Medidas do ângulo e do coeficiente de atrito estático entre os lados fosco, no sentido transversal, para as amostras de papel *kraft* apergaminhado, com intervalo de confiança de 95%.

<b>Amostra</b>	<b><math>\theta_s</math> (°)</b>	<b><math>\mu_s</math></b>
L	$10,2 \pm 1,0$	$0,180 \pm 0,019$
M	$13,4 \pm 1,0$	$0,238 \pm 0,020$
N	$17,0 \pm 1,0$	$0,306 \pm 0,021$
O	$12,4 \pm 1,0$	$0,220 \pm 0,019$
P	$12,0 \pm 1,0$	$0,213 \pm 0,018$

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A partir dos resultados experimentais apresentados nas Tabelas 12 a 23, avaliou-se se há diferença significativa para o conjunto de pares de dados experimentais referentes às medidas dos coeficientes de atrito estático entre os sentidos longitudinal e transversal, para as amostras de papel *kraft* monolúcido e apergaminhado, a partir do teste estatístico  $t_s$  pareado, a um nível de significância igual a 95%, conforme as Tabelas 24 e 25.

Tabela 24 - Análise da diferença estatística entre médias do coeficiente de atrito estático, no sentido transversal, para as amostras de papel *kraft* monolúcido, com nível de significância igual a 95%.

<b>Faces em Contato</b>	$\bar{d}$	$\overline{s_d}$	$t_s$
Brilho – brilho – long/transv.	0,0292	0,1028	0,90
Brilho – fosco – long/transv.	0,0007	0,0623	0,04
Fosco – fosco long/transv.	0,0091	0,0408	0,71

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Comparando-se os valores do teste  $t_s$  pertencentes à Tabela 24, com o valor  $t_{s\text{critico}} = 1,833$  (BARROS NETO, 2001, p. 393), para  $n_{par} = 10$  e 95% de significância, observa-se que o coeficiente de atrito estático não apresentou diferença significativa entre os sentidos de contato longitudinal e transversal para amostras de papel *kraft* monolúcido, sendo o mesmo resultado obtido por Fellers, Bäckström e Htun (2003).

Tabela 25 - Análise da diferença estatística entre médias do coeficiente de atrito estático entre os sentidos longitudinal e transversal, para as amostras de papel *kraft* apergaminhado, com nível de significância igual a 95%.

<b>Faces em Contato</b>	$\bar{d}$	$\overline{s_d}$	$t_s$
Brilho – brilho – long/transv.	0,0098	0,0605	0,36
Brilho – fosco – long/transv.	0,0806	0,0494	3,65
Fosco – fosco long/transv.	0,0536	0,0440	2,72

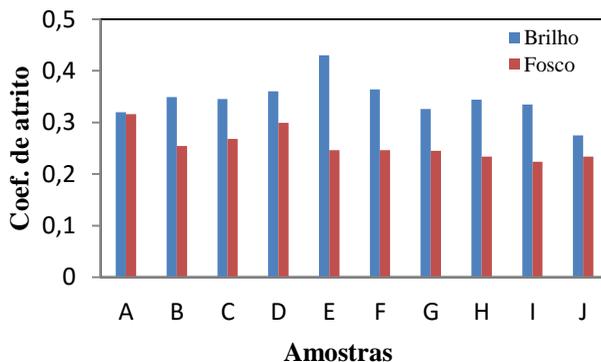
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Comparando-se os valores do teste  $t_s$  pertencentes à Tabela 25, com o valor  $t_{s\text{critico}} = 2,132$ , (BARROS NETO, 2001, p. 393), para  $n_{par} = 5$  e 95% de significância, observou-se que existe diferença significativa entre os valores médios dos coeficientes de atrito estático quando tem-se pelo menos uma das faces em contato sendo a fosco, para o papel *kraft* apergaminhado, em um nível de significância igual a 95%.

devido ao valor  $t_s$  ser superior ao  $t_{crítico}$ , sendo o mesmo resultado obtido por Johansson et al. (1998).

Para comparar a medida do coeficiente de atrito estático entre as faces brilho-brilho e fosco-fosco, plotou-se histogramas conforme ilustrado nas Figuras 98 a 101.

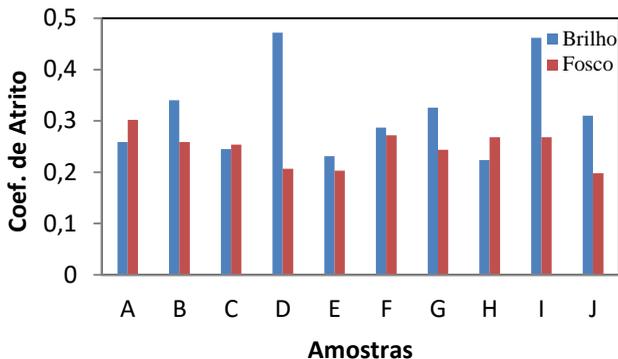
Figura 98 – Comparação das medidas do coeficiente de atrito entre os lados brilho-brilho e fosco-fosco no sentido longitudinal para as amostras de papel kraft monolúcido.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

De acordo com a Figura 98, pode-se perceber, para as amostras de papel monolúcido, que os coeficientes de atrito estático medidos entre as faces brilho-brilho apresentam-se superiores às faces fosco-fosco. De acordo com Fellers, Bäckström e Htun (2003), este fenômeno pode-se explicar a partir da hipótese de uma maior área de contato entre as faces brilho-brilho, onde a causa associa-se as microrrugosidades das estruturas das amostras e as interações intermoleculares existentes entre as faces em contato.

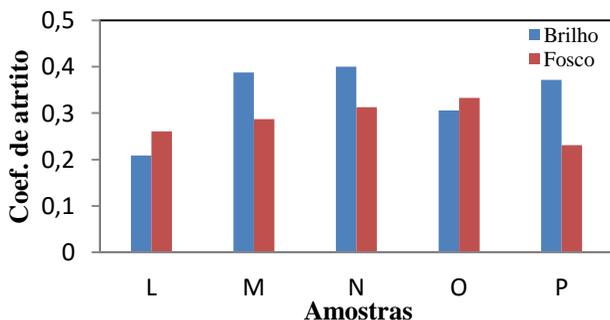
Figura 99 – Comparação das medidas do coeficiente de atrito estático entre os lados brilho-brilho e fosco-fosco no sentido transversal para as amostras de papel *kraft* monolúcido.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Em relação à Figura 99, pode-se perceber que em 70% das amostras o valor do coeficiente de atrito estático entre as faces brilho-brilho é superior às faces fosco-fosco. Nas demais amostras, percebeu-se um valor acima de no máximo de 19,6% para o coeficiente de atrito estático entre às faces fosco-fosco.

Figura 100 – Comparação das medidas do coeficiente de atrito estático entre os lados brilho-brilho e fosco-fosco no sentido longitudinal para amostras de papel *kraft* apergaminhado.

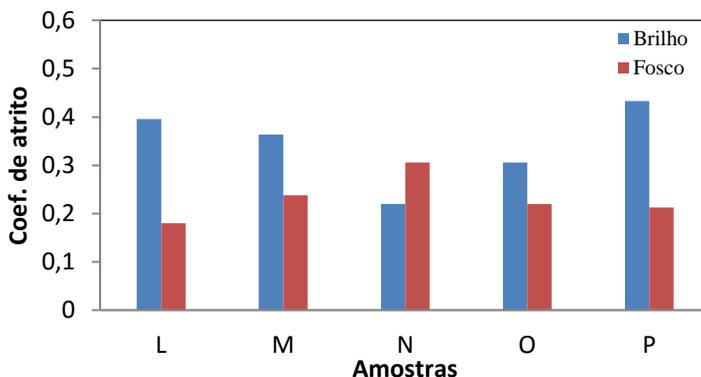


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Na Figura 100 tem-se que em 60% das amostras o valor do coeficiente de atrito estático entre as faces brilho-brilho é superior às

faces fosco-fosco, sendo que para a amostra L obteve-se um valor superior, igual a 24,9%, para o coeficiente de atrito estático entre as faces fosco-foco no sentido longitudinal para amostras de papel *kraft* apergaminhado.

Figura 101 – Comparação das medidas do coeficiente de atrito entre os lados brilho-brilho e fosco-fosco no sentido transversal para as amostras de papel apergaminhado.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

De acordo com a Figura 101, observa-se que em 80% das amostras o valor do coeficiente de atrito estático entre as faces brilho-brilho apresenta-se superior às faces fosco-fosco, onde para a amostra N obteve-se um valor superior, igual a 39,1%, para o coeficiente de atrito estático entre as faces fosco-fosco no sentido transversal nas amostras de papel apergaminhado.

Conforme proposto por Fellers, Bäckström e Htun (2003), a partir da investigação das estruturas topográficas e a força de atrito em escala nanoscópica, pode-se explicar os fenômenos de atrito observados em escala macroscópica.

#### 4.2 RESULTADOS EM NÍVEL NANOSCÓPICO A PARTIR DO AFM

Os resultados obtidos com o AFM, no modo contato de operação a partir da ponteira CONTSCR-10, composta de Si, referem-se às medidas topográficas, como a rugosidade média, o tamanho das estruturas morfológicas, tais como largura e altura das fibras, microfibrilas e microfibrilas de celulose, e a força lateral, obtida durante

o movimento de ida e volta do cantilever em cada face das amostras de papel monolúcido A, F G e J, onde o critério de escolha destas deve-se à diferença de densidade existente entre as mesmas, conforme indicado na Tabela 8. O modo intermitente do AFM foi utilizado na determinação do módulo de Young nas faces brilho e fosco das amostras de papel monolúcido A, F, G e J, sendo realizadas as medidas com as ponteiros Fespw e Tesp.

Como as medidas realizadas com o AFM referem-se a um sinal elétrico de força lateral, foi realizado um procedimento experimental para a caracterização física do cantilever e calibração dos fotodetectores do AFM, sendo controlada a força normal da extremidade do cantilever sobre a superfície das amostras de papel monolúcido, para se converter o sinal elétrico de força lateral em volts para nanoNewton.

#### 4.2.1 Conversão do sinal de força lateral em volts para nanoNewton

Para que converter o sinal da força lateral obtidos com o AFM para nano-Newton foram determinadas experimentalmente as propriedades físicas do cantilever, principalmente as constantes elásticas de deflexão e de torção, bem como a calibração dos fotodetectores.

##### 4.2.1.1 Caracterização do cantilever CONTSCR-10

Para a caracterização do cantilever CONTSCR-10, primeiramente foi determinado experimentalmente às medidas do comprimento, espessura, largura, distância da extremidade do cantilever ao centro da ponteira e a frequência de ressonância.

Na Tabela 26 tem-se representado os resultados das dimensões do comprimento ( $l_1$ ), largura ( $b_1$ ), distância da extremidade ao centro da ponteira do cantilever ( $l_3$ ), determinadas a partir da comparação das imagens, obtidas com o microscópio óptico acoplado ao AFM, do cantilever e a amostra padrão de calibração para AFM BudgetSensors, modelo HS-100MG.

Tabela 26 - Medidas do cantilever CONTSCR-10

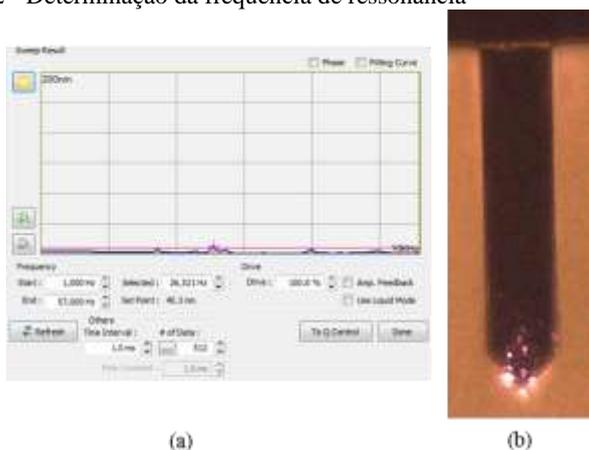
Dimensão	Medida ( $\mu\text{m}$ )
$l_1$	$223,56 \pm 0,47$
$b_1$	$46,111 \pm 0,087$
$l_3$	$16,642 \pm 0,040$

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Comparando as medidas contidas na Tabela 26 com os valores nominais do cantilever CONTSCR-10, conforme a Tabela 4, observa-se que os resultados experimentais se encontram dentro da faixa de especificação de acordo com Nanosensors (2014).

Para determinar a frequência de ressonância do cantilever, foi utilizado o modo não contato de operação do AFM onde, através do software XEP 3.0.4 acoplado ao AFM, foi colocado o cantilever a oscilar de 1 a 57 *kHz*, em dez posições diferentes do feixe de laser incidente sobre o cantilever, conforme ilustra a Figura 102.

Figura 102 - Determinação da frequência de ressonância



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Na Figura 102b, onde a parte com maior brilho refere-se à posição aproximada da incidência do feixe de laser sobre a extremidade do cantilever. Para esta posição através do ícone “Refresh”, conforme ilustrado na Figura 102a, o valor indicado da frequência de ressonância é igual a 26,521 *kHz*. Na Tabela 27 tem-se representado os valores da frequência de ressonância medidos para dez posições diferentes do feixe de laser incidente sobre o cantilever.

Tabela 27- Medidas da frequência de ressonância do cantilever CONTSCR-10.

<b>Posição do feixe</b>	<b><math>\nu_0</math> (kHz)</b>
1	26,557
2	26,521
3	26,521
4	26,521
5	26,557
6	26,521
7	26,521
8	26,557
9	26,521
10	26,521

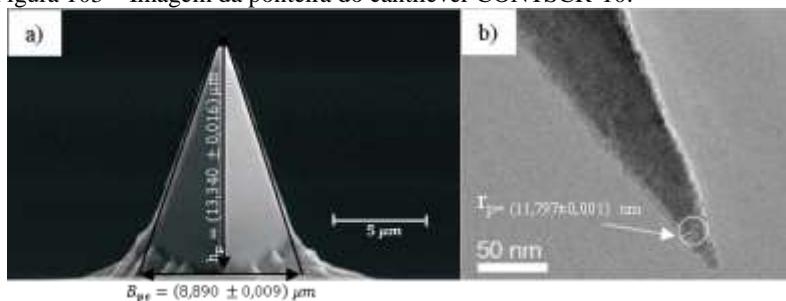
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A partir dos dados contidos na Tabela 27, tem-se um desvio padrão igual a  $0,017 \text{ Hz}$ , representando que a mudança na posição do feixe de laser incidente sobre o cantilever não provocou uma variação significativa nas medidas da frequência de ressonância em relação ao valor médio a  $(26,5318 \pm 0,0055) \text{ kHz}$ .

A partir da medida da frequência de ressonância do cantilever e da densidade do cantilever igual a  $2300 \text{ kg/m}^3$  (HSU, 2008), foi estimada a espessura,  $t$ , através das Equações (130) e (131), sendo a mesma igual a  $(0,7998 \pm 0,00018) \mu\text{m}$ .

As medidas da altura da ponteira do cantilever,  $h_p = (13,340 \pm 0,016) \mu\text{m}$ , da base,  $B_{pc} = (8,890 \pm 0,009) \mu\text{m}$  e do raio da extremidade,  $r_p = (11,797 \pm 0,001) \text{ nm}$ , foram obtidas de forma indireta, a partir das imagens da ponteira e de sua extremidade, conforme as Figuras 103a e 103b, respectivamente.

Figura 103 – Imagem da ponteira do cantilever CONTSCR-10.



Fonte: Nanosensors (2014).

Nota: Alterado.

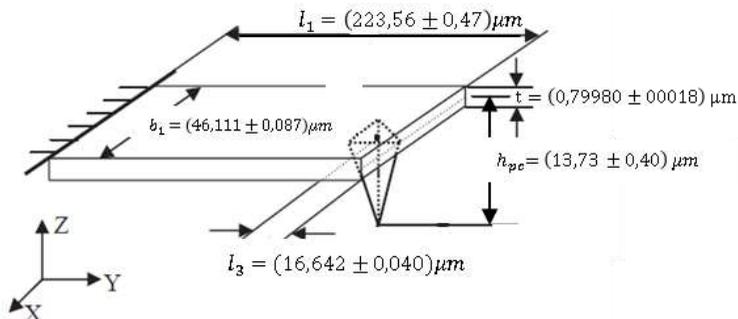
De acordo com a Figura 103a, a partir dos dados da altura e da base da ponteira do AFM, tem-se uma razão de aspecto da altura em relação à base igual a 1,5:1. Em relação ao raio de curvatura, conforme ilustrado na Figura 103b, considerou-se a geometria cônica, onde a secção circular apresenta um diâmetro de curvatura na ordem de grandeza das estruturas das microfibrilas de celulose.

Comparando-se as medidas determinadas da frequência de ressonância, da espessura, da altura e do raio da extremidade da ponteira, tem-se que as mesmas se encontram dentro da faixa de especificação segundo Nanosensors (2014).

A partir da altura da ponteira, foi determinada a distância do eixo de simetria  $y$  do cantilever à extremidade da ponteira,  $h_{pc} = (13,73 \pm 0,40) \mu\text{m}$ .

Na Figura 104 tem-se representado resumidamente as medidas das dimensões do cantilever CONTSCR-10.

Figura 104 - Medidas das dimensões do cantilever CONTSCR-10.



Fonte: Yan, Dong e Sun (2005).

Nota: Alterado.

A partir das dimensões do cantilever, conforme ilustrado na Figura 104, para determinar a constante elástica de deflexão e de torção, foi modificado o método de calibração proposto por Liu, Blanpain e Celis (1996) de uma geometria triangular retangular, onde os resultados encontram-se na Tabela 28.

Tabela 28 - Constantes elásticas de deflexão e de torção do cantilever CONTSCR-10.

Constantes elásticas	Medidas
$k_N$ (N/m)	$0,1265 \pm 0,012$
$K_{\phi N}$ ( $\mu\text{N}/\text{rad}$ )	$17,45 \pm 0,14$
$K_{\phi y}$ ( $\mu\text{N}/\text{rad}$ )	$131,4 \pm 3,9$

Nota: Elaborado pelo próprio autor.

Para a determinação das medidas demonstradas na Tabela 28, foram utilizados o módulo de elasticidade e o coeficiente de Poisson do silício respectivamente iguais a 190 GPa e 0,23 (HSU, 2008).

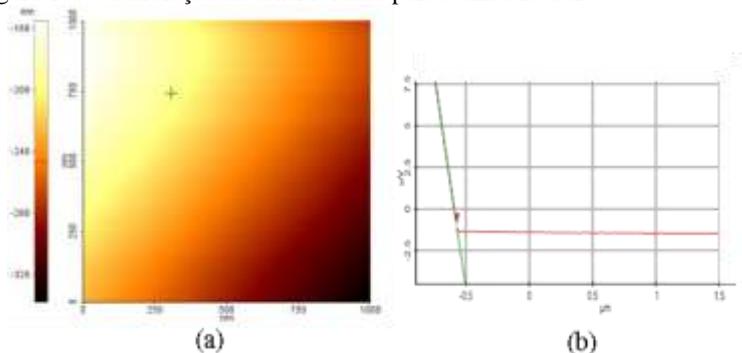
A partir das constantes elásticas de deflexão e de torção, foi calculada a constante  $M^*$  e sua respectiva incerteza, através das Equações (144) e (145), para um ângulo de inclinação do cantilever em relação a horizontal,  $\theta$ , aproximadamente igual a  $12^\circ$  (Yan, Dong e Sun, 2005), resultando em  $M^* = (0,3559 \pm 0,0057)\text{N/m}$ .

#### 4.2.1.2 Calibração dos fotodetectores do AFM

Para realizar a calibração dos fotodetectores, foi utilizada uma amostra padrão de GaN, onde na Figura 105a tem-se representadas,

respectivamente, as imagens da topografia para uma varredura igual a  $1 \mu\text{m}$  nas direções  $x$  e  $y$ , enquanto a Figura 105b corresponde ao diagrama da tensão aplicada em função do deslocamento da cerâmica piezoelétrica.

Figura 105 - Calibração da sensibilidade para a amostra GaN.

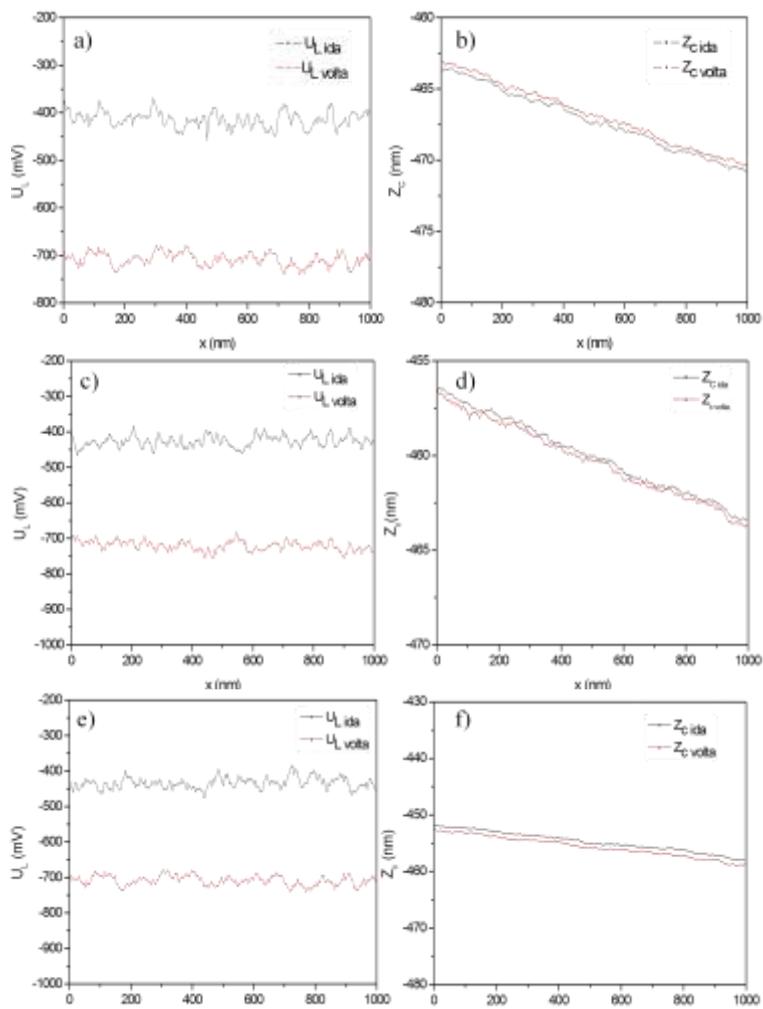


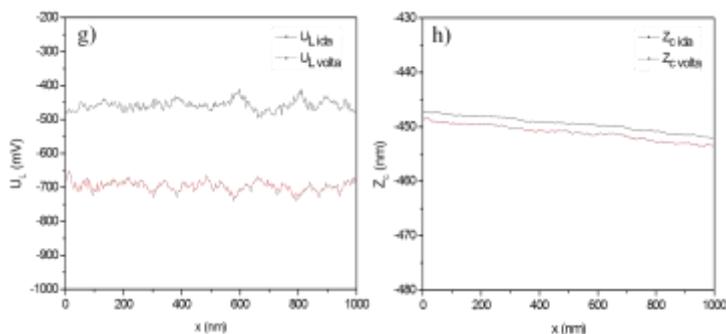
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Na Figura 105a tem-se indicado através do ponto verde, a posição onde foi realizado o processo de aproximação e afastamento da ponteira do AFM sobre a superfície da amostra de GaN, resultando no diagrama da tensão aplicada em função do deslocamento da cerâmica piezoelétrica, conforme ilustra a Figura 105b.

Selecionando a região linear da Figura 105b, e ajustando através do modelo de uma função afim, obteve-se a medida da sensibilidade para a amostra de GaN igual a  $(41,6355 \pm 0,0001) \text{ V/m}$ .

Para estabelecer a relação entre o sinal da força lateral em volt para Newton, foram realizadas 4 varreduras horizontais de  $1 \mu\text{m}$  na amostra de GaN, com ângulos de varredura do cantilever,  $\alpha$ , respectivamente iguais a  $0^\circ$ ,  $15^\circ$ ,  $30^\circ$  e  $45^\circ$ ,  $F_{set-point}$  igual a  $2 \text{ nN}$  e frequência de varredura igual a  $1,0 \text{ Hz}$ , onde na Figura 106 tem-se representado os diagramas do sinal da força lateral,  $U_L$ , e da deflexão do cantilever,  $Z_c$ , em relação à varredura na direção  $x$ , referentes ao movimento de ida e volta do cantilever.

Figura 106 – Medidas de  $U_L$  e  $Z_c$ .



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Nas Figuras 106a, 106c, 106d e 106g tem-se os resultados referentes aos diagramas do sinal de força lateral,  $U_L$ , enquanto nas Figuras 106b, 106d, 106f e 106h tem-se representados os resultados dos diagramas da deflexão do cantilever,  $Z_c$ , em relação ao eixo  $x$  para o movimento de ida e volta do cantilever, onde foi variado o ângulo de varredura do cantilever,  $\alpha$ , com valores respectivamente iguais a  $0^\circ$ ,  $15^\circ$ ,  $30^\circ$  e  $45^\circ$ , para um  $F_{set} = 2nN$  e frequência de varredura igual a  $1,0\text{ Hz}$ . Para cada valor de  $\alpha$  foi determinado o valor médio do sinal da força lateral,  $\overline{U_L}$ , e da deflexão do cantilever,  $\overline{Z_c}$ , bem como a diferença entre estas médias referentes à ida e volta do cantilever, conforme apresentado nas Tabelas 29 e 30.

Tabela 29 - Variação do valor médio do sinal de força lateral.

$\alpha$ ( $^\circ$ )	$\overline{U_{Lida}}$ (mV)	$\overline{U_{Lvolta}}$ (mV)	$\Delta\overline{U_L}$ (mV)
0	$-413,5 \pm 1,0$	$-719,7 \pm 1,0$	$306,3 \pm 1,4$
15	$-426,01 \pm 0,99$	$-720,08 \pm 0,86$	$294,1 \pm 1,3$
30	$-433,76 \pm 0,99$	$-708,09 \pm 0,86$	$274,3 \pm 1,3$
45	$-457,65 \pm 0,94$	$-696,48 \pm 0,93$	$238,8 \pm 1,3$

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 30 - Variação do valor médio da deflexão do cantilever

$\alpha$ (°)	$\overline{Z}_{cida}$ (nm)	$\overline{Z}_{cvolta}$ (nm)	$\Delta\overline{Z}_c$ (nm)
0	$-437,18 \pm 0,14$	$-466,78 \pm 0,14$	$-0,44 \pm 0,19$
15	$-459,99 \pm 0,12$	$-460,24 \pm 0,12$	$0,26 \pm 0,17$
30	$-454,72 \pm 0,11$	$-455,61 \pm 0,11$	$0,89 \pm 0,15$
45	$-449,449 \pm 0,084$	$-451,009 \pm 0,087$	$1,56 \pm 0,12$

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

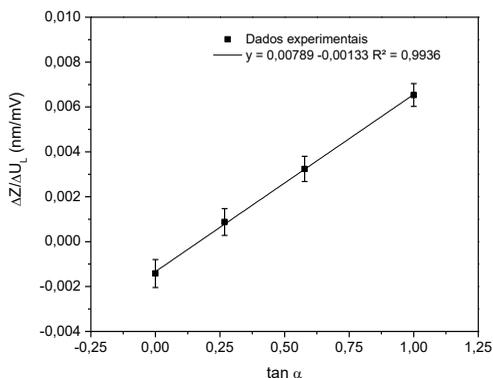
A partir dos resultados apresentados nas Tabelas 29 e 30, foi determinada a razão  $\Delta\overline{Z}_c/\Delta\overline{U}_L$  para cada ângulo de varredura, conforme apresentado na Tabela 31.

Tabela 31 - Razão  $\Delta\overline{Z}_c/\Delta\overline{U}_L$  em função da  $tg(\alpha)$ .

$\alpha$ (°)	$\tan(\alpha)$	$\Delta\overline{Z}_c/\Delta\overline{U}_L$ (nm/mV)
0	0,0000	$-0,00142 \pm 0,00063$
15	0,2679	$0,00087 \pm 0,00060$
30	0,5774	$0,003241 \pm 0,00056$
45	1,0000	$0,006532 \pm 0,00051$

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 31, percebe-se que o aumento no ângulo de varredura provoca um aumento na razão  $\Delta\overline{Z}_c/\Delta\overline{U}_L$ , onde na Figura 107 tem-se representado a relação entre estas grandezas.

Figura 107 - Relação entre  $\Delta\overline{Z}_c/\Delta\overline{U}_L$  e  $tg\alpha$ .

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Na Figura 107, observa-se que a relação entre  $\overline{\Delta Z_c}/\overline{\Delta U_L}$  e  $tg\alpha$  é representada através de uma função afim, resultando no coeficiente angular  $tg\gamma$  igual a  $(0,00789 \pm 0,00075)$  nm/mV.

Em função da constante  $M^*$  e do coeficiente angular  $tg\gamma$ , foi calculada a constante de calibração do fotodetector e sua respectiva incerteza, a partir das Equações (146) e (147), resultando em  $P$  igual a  $(0,00281 \pm 0,00027)$   $\mu$  N/V.

Substituindo o valor de  $P$  na Equação (148), obtêm-se as Equações (181) e (182):

$$F_L = (0,00281 \pm 0,00027) S_{FL} , \quad (181)$$

$$\sigma_{F_L} = \sqrt{S_{FL}^2 \sigma_P^2 + P^2 \sigma_{S_{FL}}^2} , \quad (182)$$

onde  $S_{FL}$  e  $\sigma_{S_{FL}}$  correspondem, respectivamente, ao sinal e a incerteza da força lateral.

A partir das Equações (181) e (182), foram convertidas as medidas do sinal da força lateral de volt para nanoNewton, possibilitando a análise do comportamento da força lateral com a rugosidade média, a determinação o coeficiente de atrito em escala nanométrica, entre a ponteira de Si do cantilever CONTSCR-10 e as faces brilho e fosco das amostras de papel monolúcido, e a identificação da influência da topografia na intensidade da força lateral.

### 4.2.3 Caracterização da topografia e morfologia das estruturas celulósicas presentes em amostras de papel *kraft* monolúcido

As estruturas das fibras de celulose encontram-se comumente em todas as regiões do papel, as quais podem ser observadas através de microscopia óptica, onde apresentam-se com um comprimento na ordem milímetros

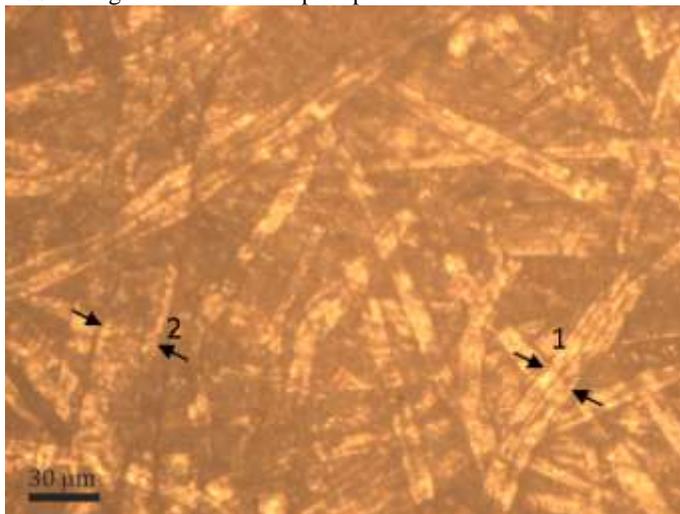
O processo de caracterização da topografia e morfologia das amostras de papel *kraft* monolúcido foi realizado a partir da observação inicial das estruturas das fibras presentes nas amostras de papel *kraft* monolúcido, possibilitando, através do AFM, obter-se as imagens de topografia, através das quais realizaram-se medidas da rugosidade média superficial da varredura, largura e altura das estruturas de fibra, macrofibra e microfibra de celulose. Para tanto foi utilizado um conjunto de varreduras respectivamente iguais a 3  $\mu$ m, 5  $\mu$ m, 10  $\mu$ m,

12  $\mu\text{m}$ , 15  $\mu\text{m}$ , 17  $\mu\text{m}$ , 20  $\mu\text{m}$ , 25  $\mu\text{m}$  e 30  $\mu\text{m}$  sobre uma mesma região das faces brilho e fosco das amostras de papel *kraft* monolúcido, com o AFM no modo contato. Em cada varredura foram obtidos experimentalmente dados referentes à altura das estruturas topográficas e o sinal de força lateral durante o movimento de ida e volta do cantilever, tornando possível avaliar o comportamento da força lateral com a rugosidade média superficial.

#### 4.2.3.1 Caracterização da topografia das estruturas celulósicas presentes nas amostras de papel *kraft* monolúcido

Antes de realizar as medidas com AFM no modo contato, foram observadas as estruturas das fibras presentes nas amostras de papel *kraft* monolúcido, conforme ilustra a Figura 108.

Figura 108 - Imagem com microscópio óptico da face brilho da amostra J.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Na Figura 108 tem-se representada a imagem da face brilho da amostra J de papel *kraft* monolúcido, obtida através do microscópio óptico acoplado ao AFM, com dimensões respectivamente iguais a 214,3  $\mu\text{m} \times 285,5 \mu\text{m}$ . As setas 1 e 2 referem-se, respectivamente aos fragmentos de fibras de eucalipto e pinus, com largura e comprimento respectivamente iguais a  $w_1 = (14,88 \pm 0,39) \mu\text{m}$  e  $L_1 = (116,50 \pm 0,12) \mu\text{m}$  e  $w_2 = (23,68 \pm 0,48) \mu\text{m}$  e  $L_2 = (217,63 \pm 0,22) \mu\text{m}$ . As fibras de

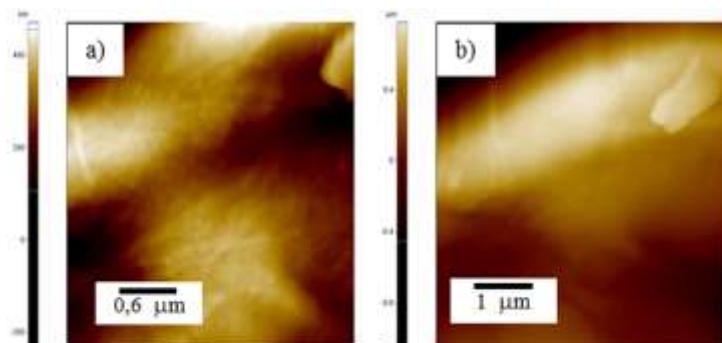
celulose pertencentes à amostra de papel *kraft* monolúcido apresentam-se entrelaçadas, devido ao processo de prensagem durante a fabricação do papel. (ROBERT, 2007).

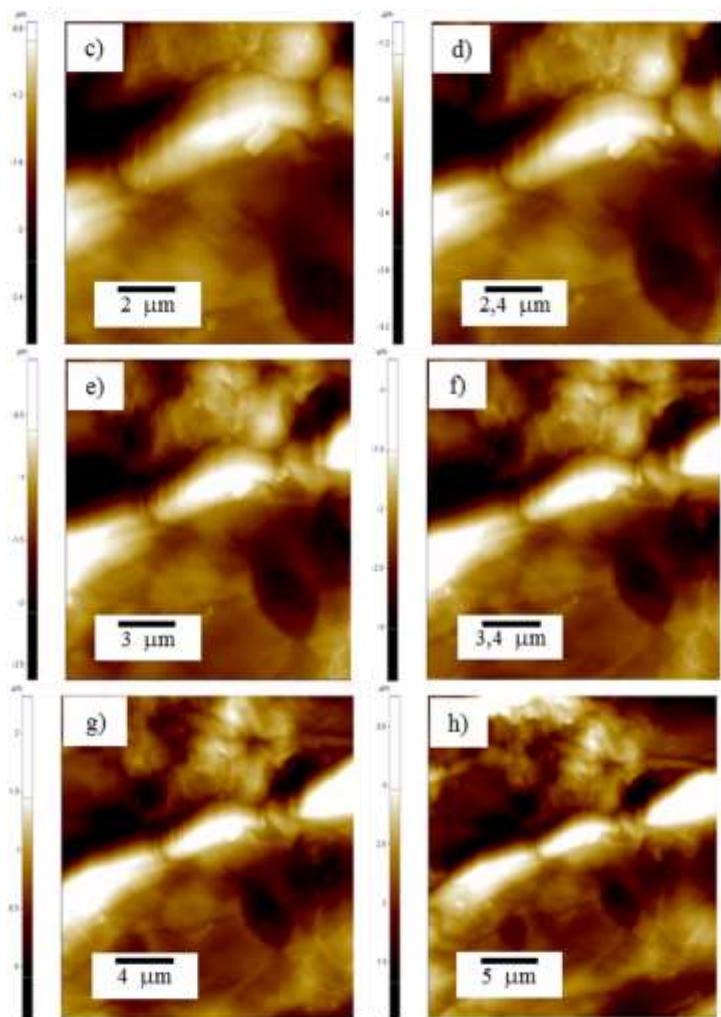
Após identificar as estruturas das fibras de celulose presentes nas amostras de papel monolúcido, realizaram-se os experimentos com o AFM.

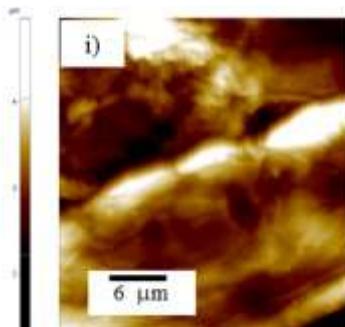
Para obter as medidas da rugosidade média e do sinal da força lateral, para diferentes varreduras realizadas numa mesma região das faces brilho e fosco das amostras de papel *kraft* monolúcido, foi mantido o mesmo set-point, igual a  $(0,5313 \pm 0,0050)$  nN, através do sistema de realimentação ligado do AFM, com frequência de varredura igual a 0,3 Hz e resolução de imagem de  $256 \times 256$  pixels, sendo a mesma processada através do *software* XEI 1.8.1.

Nas Figuras 109 e 110 encontram-se as imagens de topografia obtidas com o AFM, a título demonstrativo, para as faces brilho e fosco da amostra J de papel monolúcido, onde as partes escuras referem-se às menores alturas detectadas pela ponteira do cantilever, denominados de vales, enquanto as mais claras referem-se às maiores alturas, denominadas de picos.

Figura 109 – Imagens de topografia obtidas com o AFM para a face brilho da amostra J de papel monolúcido.



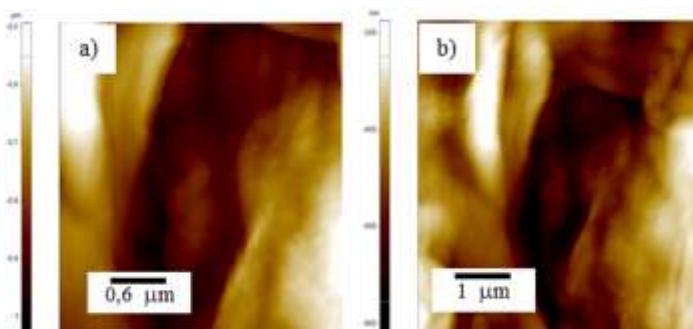


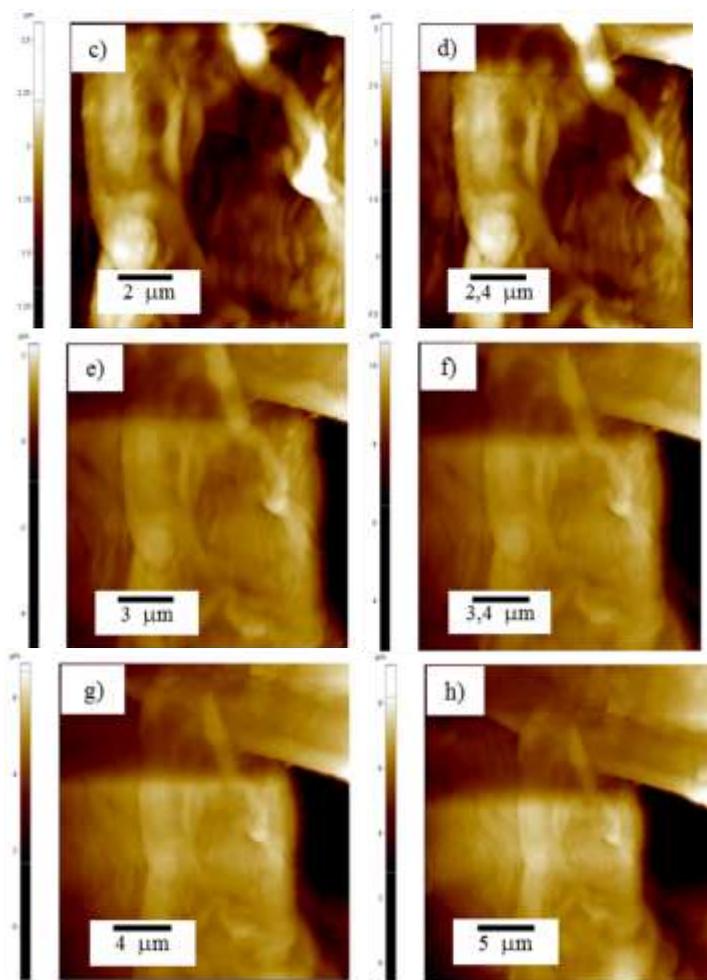


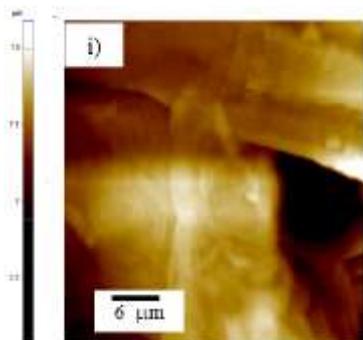
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Comparando as Figuras 109a a 109i, percebe-se que a partir de uma varredura igual a  $10\mu m$ , tem-se uma maior nitidez da imagem, possibilitando identificar um maior número de vales e picos de rugosidade e a presença de macrofibrilações na superfície, sendo estas representadas por estreitas linhas ao longo e transversalmente à fibra inclinada, sendo o mesmo resultado observado por Paiva et al. (2007), Chinga-Carrasco (2011) e Yasumura (2012).

Figura 110 – Imagens de topografia obtidas com o AFM para a face fosco da amostra J.







Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Em relação à Figura 110, referente às imagens de topografia da face fosca do papel monolúcido, pode-se perceber que somente a partir de uma varredura igual a  $15 \mu\text{m}$ , conforme a Figura 110e, se obteve uma maior nitidez da imagem. Na Figura 110i, para uma varredura igual a  $30 \mu\text{m}$ , identificam-se as macrofibrilações representadas por estreitas linhas ao longo e transversalmente à fibra na direção vertical, bem como a degradação parcial da parede celular, sendo esta provocada pelo processo de refino da pasta celulósica.

Os valores correspondentes às rugosidades médias em função do comprimento de varredura, para as amostras A, F, G e J, nas faces brilho e fosco, encontram-se nas Tabelas 32 a 35.

Tabela 32 - Medidas da rugosidade média  $R_a$  para as faces brilho e fosco em função do comprimento de varredura do cantilever para a amostra A.

$L (\mu\text{m})$	$R_{a \text{ brilho}} (\mu\text{m})$	$R_{a \text{ fosco}} (\mu\text{m})$
3	$0,066 \pm 0,010$	$0,120 \pm 0,010$
5	$0,110 \pm 0,010$	$0,301 \pm 0,027$
10	$0,176 \pm 0,012$	$0,461 \pm 0,051$
12	$0,193 \pm 0,016$	$0,571 \pm 0,098$
15	$0,244 \pm 0,021$	$0,679 \pm 0,099$
17	$0,273 \pm 0,023$	$0,828 \pm 0,089$
20	$0,315 \pm 0,051$	$1,14 \pm 0,17$
25	$0,324 \pm 0,047$	$1,419 \pm 0,12$
30	$0,368 \pm 0,047$	$1,238 \pm 0,091$

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 33 - Medidas da rugosidade média  $R_a$  para as faces brilho e fosco em função do comprimento de varredura do cantilever para a amostra F.

$L (\mu\text{m})$	$R_{a \text{ brilho}} (\mu\text{m})$	$R_{a \text{ fosco}} (\mu\text{m})$
3	$0,0140 \pm 0,0012$	$0,125 \pm 0,011$
5	$0,0300 \pm 0,0072$	$0,313 \pm 0,039$
10	$0,061 \pm 0,015$	$0,568 \pm 0,076$
12	$0,085 \pm 0,040$	$0,629 \pm 0,068$
15	$0,125 \pm 0,030$	$0,735 \pm 0,089$
17	$0,129 \pm 0,016$	$0,840 \pm 0,090$
20	$0,134 \pm 0,017$	$0,974 \pm 0,067$
25	$0,171 \pm 0,015$	$1,06 \pm 0,10$
30	$0,233 \pm 0,025$	$1,28 \pm 0,14$

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 34 - Medidas da rugosidade média  $R_a$  para as faces brilho e fosco em função do comprimento de varredura do cantilever para a amostra G.

$L (\mu\text{m})$	$R_{a \text{ brilho}} (\mu\text{m})$	$R_{a \text{ fosco}} (\mu\text{m})$
3	$0,227 \pm 0,041$	$0,131 \pm 0,017$
5	$0,548 \pm 0,096$	$0,234 \pm 0,056$
10	$0,749 \pm 0,081$	$0,772 \pm 0,098$
12	$0,809 \pm 0,090$	$1,175 \pm 0,088$
15	$0,900 \pm 0,092$	$1,524 \pm 0,045$
17	$0,928 \pm 0,051$	$1,604 \pm 0,046$
20	$0,909 \pm 0,076$	$1,615 \pm 0,041$
25	$0,812 \pm 0,095$	$1,577 \pm 0,043$
30	$0,738 \pm 0,076$	$1,650 \pm 0,059$

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 35 - Medidas da rugosidade média  $R_a$  para as faces brilho e fosco em função do comprimento de varredura do cantilever para a amostra J.

$L (\mu\text{m})$	$R_{a \text{ brilho}} (\mu\text{m})$	$R_{a \text{ fosco}} (\mu\text{m})$
3	$0,074 \pm 0,016$	$0,104 \pm 0,010$
5	$0,229 \pm 0,024$	$0,107 \pm 0,010$
10	$0,345 \pm 0,020$	$0,189 \pm 0,012$
12	$0,343 \pm 0,021$	$0,265 \pm 0,024$
15	$0,338 \pm 0,029$	$0,553 \pm 0,027$
17	$0,331 \pm 0,022$	$0,770 \pm 0,076$
20	$0,330 \pm 0,022$	$0,96 \pm 0,13$
25	$0,371 \pm 0,035$	$1,05 \pm 0,19$
30	$0,443 \pm 0,052$	$1,05 \pm 0,21$

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A partir dos resultados experimentais apresentados nas Tabelas 32 a 35, avaliou-se se há diferença significativa para o conjunto de pares de dados experimentais referentes às medidas da rugosidade média entre as faces brilho e fosco, para cada amostra, a partir do teste estatístico  $t_s$  pareado, a um nível de significância igual a 95%, conforme a Tabela 36.

Tabela 36 - Análise da diferença estatística entre a rugosidade média nas faces brilho e fosco, para o papel *kraft* monolúcido, com nível de significância igual a 95%.

Amostra	$\bar{d}$	$\bar{s}_d$	$t_s$
A	0,521	0,346	4,52
F	0,617	0,298	6,22
G	0,407	0,435	2,81
J	0,249	0,344	2,17

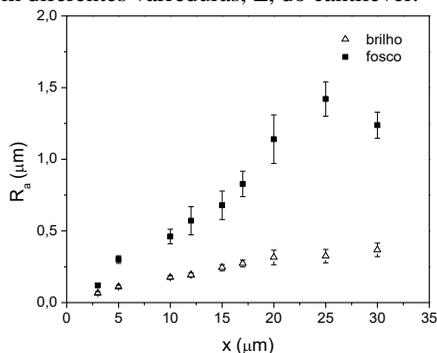
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Como os valores do teste  $t_s$ , pertencentes à Tabela 36, são maiores que  $t_{\text{scrítico}} = 1,86$ , (BARROS NETO, 2001, p. 393), para  $n_{\text{par}} = 9$  e 95% de significância, observou-se que existe diferença significativa entre os valores médios da rugosidade média entre as faces brilho e fosco, para diferentes varreduras nas amostras de papel *kraft* monolúcido, onde a face fosca apresenta um valor de rugosidade médio superior ao da face com brilho. Este resultado encontra-se relacionado com o processo de fabricação do papel *kraft* monolúcido, pois a face com brilho obtém-se, a partir de um cilindro monolúcido, aumentando a

lisura do papel e, conseqüentemente, reduzindo a rugosidade média do mesmo.

A partir das Tabelas 32 a 35, plotaram-se diagramas da rugosidade média versus área de varredura, para os lados fosco e brilhoso para as amostras A, F, G e J, conforme indicado nas Figuras 111, 112, 114 e 115.

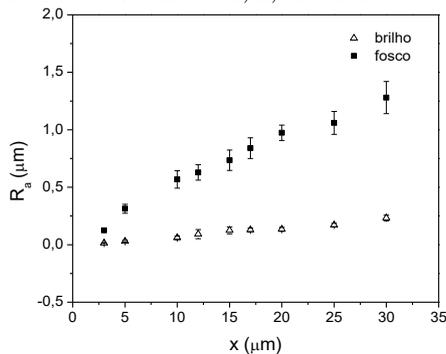
Figura 111 – Diagrama da rugosidade média,  $R_a$  para os lados fosco e brilhoso para a amostra A em diferentes varreduras,  $L$ , do cantilever.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

De acordo com a Figura 111, observou-se a formação do platô para a Amostra A, em ambas as faces do papel *kraft* monolúcido, a partir de uma varredura igual a 25 µm. Comparando-se os dados referentes à rugosidade média, observa-se uma diferença média superior para a face fosca igual a  $(0,52 \pm 0,12)$  µm.

Figura 112 – Diagrama da rugosidade média,  $R_a$  para os lados fosco e brilhoso para a amostra F em diferentes varreduras,  $L$ , do cantilever.

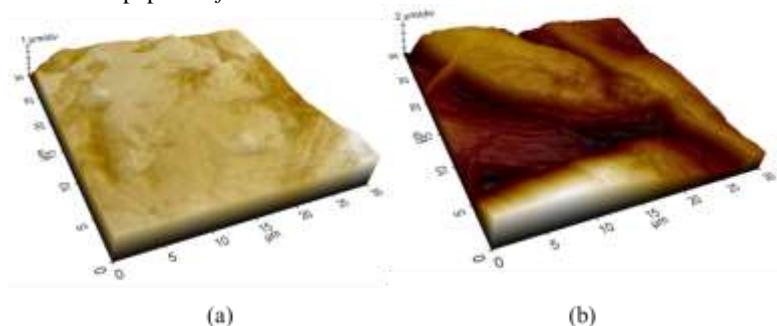


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Analisando a Figura 112, tem-se um aumento da rugosidade média com a varredura do cantilever, sendo este mesmo resultado obtido por Santos (2008). A face fosca apresenta um valor superior de rugosidade em relação à face com brilho, com uma diferença entre os valores médio igual a  $(0,617 \pm 0,099) \mu\text{m}$ .

Em relação à amostra F, conforme ilustrado na Figura 112, não se observou a formação de um platô no lado fosco onde, para averiguar esta constatação, bem como a diferença no comportamento da rugosidade, plotou-se uma imagem topográfica tridimensional, com varredura do cantilever igual a  $30 \mu\text{m}$  para as faces brilho, Figura 113a, e fosco, Figura 113b.

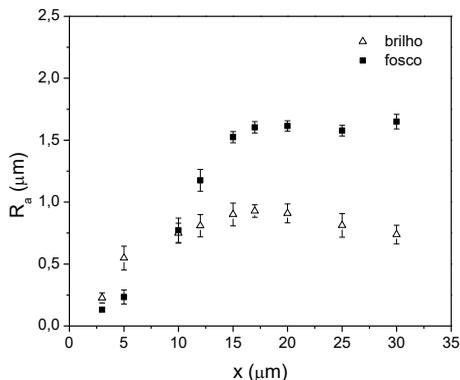
Figura 113 – Imagem topográfica tridimensional para as faces brilho e fosco da amostra F de papel *kraft* monolúcido.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Comparando as Figuras 113a e 113b, tem-se que as estruturas superficiais das fibras da face fosca apresentam-se com maiores picos de altura em relação ao lado com brilho, o qual apresenta-se com as fibras mais alisadas devido ao uso do cilindro monolúcido no processo de fabricação de acabamento superficial do papel. De acordo com a Figura 113b, justifica-se a não constatação do platô, conforme a Figura 112, devido ao fato da varredura ser realizada numa região da amostra com grandes vales entre as fibras.

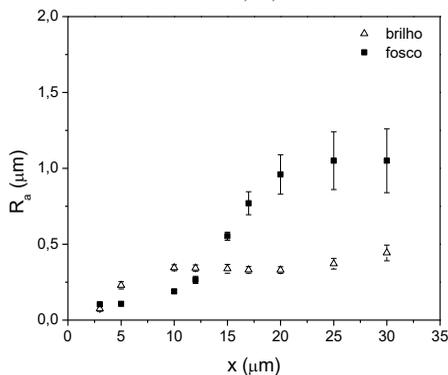
Figura 114 – Diagrama da rugosidade média,  $R_a$  para os lados fosco e brilhoso para a amostra G em diferentes varreduras,  $L$ , do cantilever.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Conforme ilustrado na Figura 114, observa-se a tendência de formação de um platô a partir da varredura igual  $17 \mu\text{m}$  em ambas as faces da amostra G, onde o lado fosco apresentou-se com uma rugosidade média superior ao lado com brilho, com uma diferença entre os valores médios igual a  $(0,41 \pm 0,14) \mu\text{m}$ .

Figura 115 – Diagrama da rugosidade média,  $R_a$  para os lados fosco e brilhoso para a amostra J em diferentes varreduras,  $L$ , do cantilever.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Em relação à amostra J, conforme a Figura 115, observou-se a formação de um platô para o lado fosco a partir de uma varredura igual a  $20 \mu\text{m}$ , enquanto para o lado com brilho pode-se assumir que o platô se

inicia a partir de uma varredura igual a  $15 \mu\text{m}$ . Conforme a Figura 111, o lado fosco apresentou-se com uma rugosidade média superior ao lado com brilho, com uma diferença entre os valores médio igual a  $(0,25 \pm 0,11) \mu\text{m}$ .

A partir dos resultados apresentados nas Figuras 111 a 115, observou-se a influência da calandragem exercido pelo cilindro monolúcido na face brilho das amostras de papel *kraft* monolúcido, provocando a redução da rugosidade média desta face em relação à fosca. (VERNHESES; DUBÉ; BLOCH, 2010).

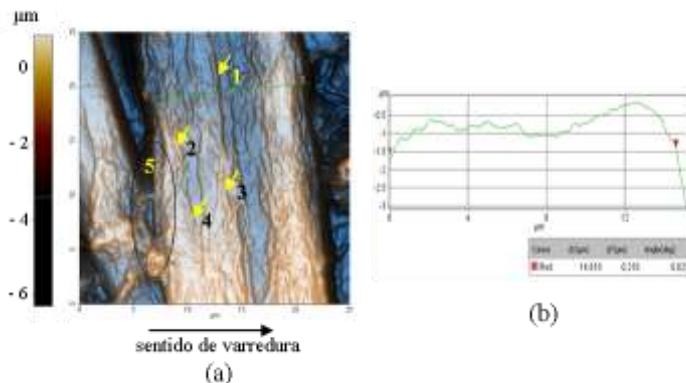
Após avaliar o comportamento da varredura realizada com o AFM em relação à observação das estruturas celulósicas, pode-se realizar a caracterização da morfologia das amostras de papel monolúcido, bem como analisar o comportamento da força lateral em função da rugosidade para as faces brilho e fosco das amostras de papel *kraft* monolúcido.

#### 4.2.3.2 Caracterização da morfologia das amostras de papel monolúcido

A partir dos resultados referentes à caracterização da topografia das amostras de papel monolúcido, foram identificadas e medidas a largura e altura das estruturas morfológicas referentes à fibra, macrofibrila e microfibrila de celulose, para varreduras iguais a  $25 \mu\text{m}$  e  $3 \mu\text{m}$ , com o AFM no modo contato, sendo mantida a força normal constante e igual a  $3,16 \text{ nN}$  e com frequência de varredura igual a  $0,3 \text{ Hz}$ .

Na Figura 116 tem-se representada a imagem topográfica, obtida no modo contato do AFM, para a face brilho da amostra A de papel *kraft* monolúcido.

Figura 116 - Fibra no sentido vertical para a face brilho da amostra A de papel monolúcido.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

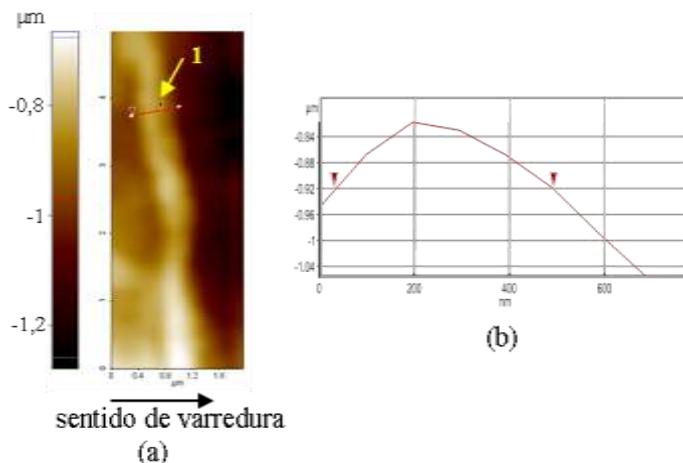
Na Figura 116a tem-se representada, através da linha em cor verde, a largura de uma fibra de celulose, com ângulo de inclinação em relação ao sentido de varredura igual a  $97^\circ$ , pertencente à face brilho da amostra A de papel monolúcido, a qual apresenta estruturas de microfibrilas transversais à direção de varredura do cantilever, indicadas pelas setas em amarelo de 1 a 4.

A distribuição das microfibrilas ocorre, em sua maioria, na mesma direção das fibras devido ao processo de branqueamento *kraft*, onde a importância destas estruturas encontra-se relacionada com o aumento da área superficial das fibras e o grau de reatividade com substâncias minerais. (TONOLI, 2009; PAIVA et al., 2007). Na região 5 circundada, observa-se a parede celular parcialmente degradada, devido ao processo de refino, o qual produz detritos e microfibrilas separadas que se ligam às fibras vizinhas, aumentando, desta forma, a resistência mecânica do papel.

Na Figura 116b, tem-se representado o perfil topográfico referente à linha em verde presente na Figura 116a, onde a distância horizontal entre os pares de setas em vermelho, igual a  $(14,89 \pm 0,11) \mu\text{m}$ , corresponde à largura da fibra de celulose, onde este resultado encontra-se na ordem de grandeza da largura de fibras de eucalipto, entre  $17,23 \mu\text{m}$  e  $17,39 \mu\text{m}$ , analisadas por Menegazzo (2012) e Chinga-Carrasco (2011). Em relação à altura da fibra, obteve-se um resultado igual a  $(2,808 \pm 0,061) \mu\text{m}$ .

A partir da Figura 116a foi realizado um recorte na imagem sobre cada macrofibrila, conforme ilustra a Figura 117.

Figura 117 - Imagem da macrofibrila. .



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Na Figura 117a tem-se representado a imagem, com dimensões respectivamente iguais a  $2,0\mu\text{m} \times 5,0\mu\text{m}$ , da macrofibrila 1 da Figura 116a, onde o perfil topográfico encontra-se representado na Figura 117b, com largura e altura acima da superfície da fibra, respectivamente iguais a  $0,461 \mu\text{m}$  e  $0,102 \mu\text{m}$ .

Para determinar as medidas da largura,  $\bar{L}_{macfib}$ , e altura média,  $\bar{h}_{macfib}$ , das macrofibrilas, conforme representada na Figura 116a, foram realizadas dez medidas ao longo das mesmas, onde os resultados encontram-se representados na Tabela 37, sendo os mesmos comparados com o raio da extremidade da ponteira,  $r_p$ , do AFM igual a  $(11,797 \pm 0,001) \text{ nm}$ .

Tabela 37 - Largura e altura média das microfibrilas.

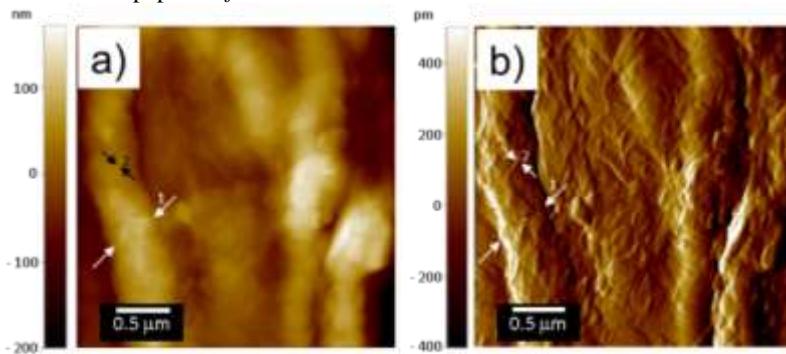
Macrofibrila	$\bar{L}_{macrofib}(nm)$	$\bar{h}_{macrofib}(nm)$	$\bar{L}_{macrofib}/r_p$	$\bar{h}_{macrofib}/r_p$
1	$556 \pm 22$	$136,5 \pm 8,0$	47,1	11,6
2	$478 \pm 11$	$102,8 \pm 6,5$	40,5	8,7
3	$463 \pm 17$	$95,1 \pm 7,5$	39,2	8,1
4	$414,9 \pm 6,7$	$93,3 \pm 9,2$	35,2	7,9

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A partir dos dados apresentados na Tabela 37, obtém-se uma largura e altura, média das microfibrilas, respectivamente iguais a  $(447,98 \pm 7,7)$  nm e  $(106,9 \pm 3,9)$  nm encontram-se de acordo com os resultados apresentados por Paiva et al. (2007), onde o mesmo obteve medidas entre  $450\text{ nm}$  e  $820\text{ nm}$ , para varreduras de  $10,8\ \mu\text{m}$  com o AFM no modo contato e corroborado por Chinga-Carrasco (2011). De acordo com a Tabela 37, observou-se que estas estruturas morfológicas apresentam dimensões superiores ao raio da extremidade da ponteira do AFM.

Para visualizar com maior nitidez as microfibrilas, bem como determinar a altura e largura, foram analisadas imagens de topografia e erro de sinal, conforme a Figura 118, com varredura realizada na região central da Figura 116 igual a  $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ , para a face brilho da amostra A de papel monolúcido.

Figura 118 - Imagens de topografia e erro de sinal sobre a superfície brilho da amostra A de papel *kraft* monolúcido.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

As Figuras 118a e 118b, referem-se, respectivamente, às imagens de topografia e erro de sinal, com varredura igual a  $3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$ , com o AFM no modo contato. A utilização da imagem de erro de sinal auxilia na identificação das bordas das estruturas celulósicas, onde as estruturas da macrofibrila e microfibrila de celulose, encontram-se, respectivamente, destacadas através das setas 1 e 2. De acordo com a Figura 118b, observam-se as microfibrilas sobrepostas à superfície das macrofibrilas, onde esta constatação encontra-se relacionada com a degradação da parede secundária da fibra de celulose durante o processo de refino da fabricação do papel *kraft*.

Através das Figuras 118a e 118b, foram realizadas dez medidas ao longo das microfibrilas, obtendo-se a largura e altura média, respectivamente iguais a  $\bar{L}_{micfib} = (48,2 \pm 2,0)nm$  e  $\bar{h}_{micfib} = (5,10 \pm 0,52)nm$ , onde este resultado encontra-se de acordo com os apresentados por Chinga-Carrasco, Yu e Diserud (2011) no estudo de estruturas de microfibrilas em polpas *kraft* de fibras de eucalipto e pinus. Comparando-se a largura e a altura média das microfibrilas de celulose com o raio da extremidade da ponteira do AFM, tem-se as razões respectivamente iguais a 4,1 e 0,43.

Considerando a forma geométrica da ponteira do AFM, a convolução entre a ponteira e as fibras durante a varredura produz um aumento na largura observada das fibras e fibrilas de celulose.

A partir das Equações (152), (158) e (166), o aumento nas larguras foram respectivamente, iguais a  $(3,74 \pm 0,20) \mu\text{m}$ ,  $(86,9 \pm 2,6) \text{nm}$  e  $(23,594 \pm 0,002) \text{nm}$  para as estruturas da fibra de eucalipto, macrofibrilas e microfibrilas de celulose, respectivamente. Consequentemente, a convolução produz um aumento relativo na largura aproximadamente igual a 25% para as fibras, 19% para as macrofibrilas e 49% para as microfibrilas de celulose. Considerando a contribuição da convolução, a razão de aspecto da altura em relação à largura da fibra, macrofibrilas e microfibrilas de celulose são respectivamente iguais a 0,25, 0,30 e 0,20. A partir deste resultado sugere-se que a maior parte das fibras foram deformadas durante a preparação da amostra de papel monolúcido, enquanto as macrofibrilas e microfibrilas encontram-se provavelmente embutidas e emanhadas, impedindo sua plena observação através do AFM. Estas observações encontram-se de acordo com a Figura 116a, onde o topo da superfície da fibra apresenta-se quase plana, sendo este fato provavelmente relacionado com processo de calandragem realizado com o cilindro

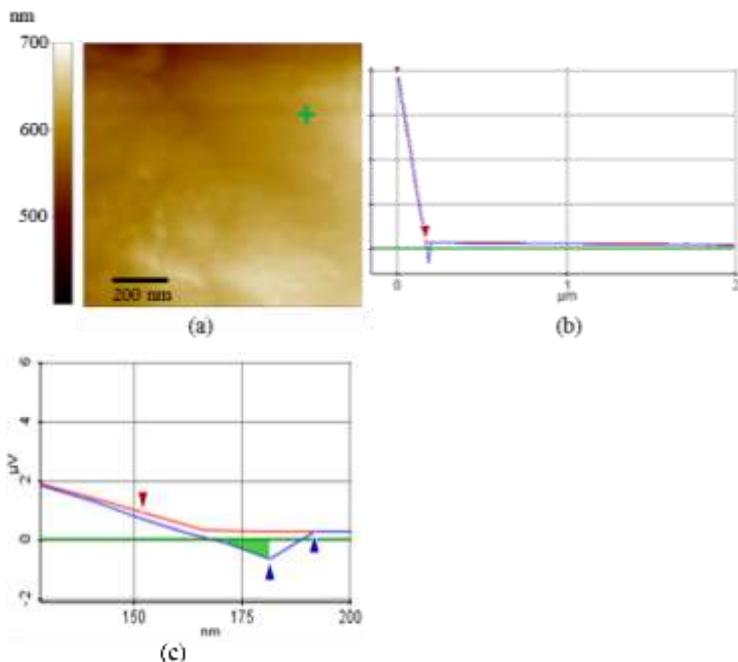
monolúcido e com as macrofibrilas e microfibrilas observadas na Figura 118. (VERNHES; DUBÉ; BLOCH, 2010).

A partir da caracterização das estruturas morfológicas e topográficas das fibras e fibrilas de celulose, realizou-se um estudo referente à contribuição das mesmas no atrito, em escala nanométrica, entre a ponteira de Si do AFM e as superfícies de papel monolúcido.

#### 4.2.4 Influência das fibras e fibrilas de celulose presentes em papel *kraft* monolúcido no atrito em escala nanométrica

Para identificar a influência da topografia das estruturas morfológicas na intensidade da força lateral, foram determinadas a sensibilidade e a força de adesão através do diagrama da tensão em função do deslocamento da cerâmica piezoelétrica na direção normal, para a face brilho da amostra A, conforme ilustra a Figura 119.

Figura 119 - Calibração da sensibilidade para a face brilho da amostra A de papel monolúcido.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

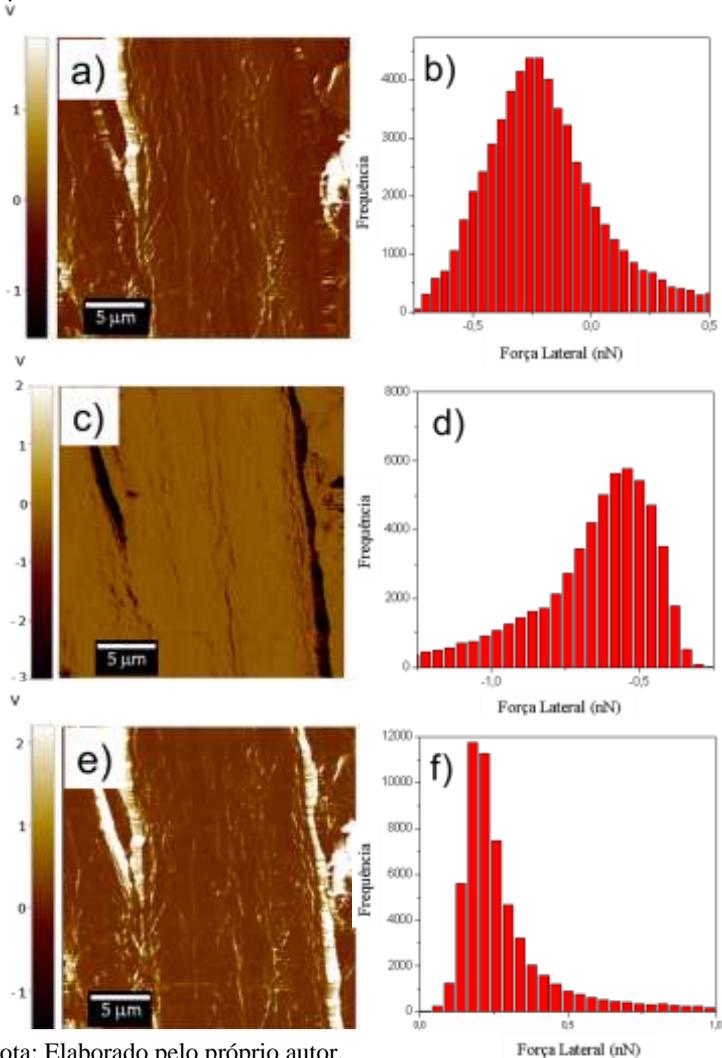
Na Figura 119a tem-se representado uma varredura igual a  $1 \mu\text{m}$ , sobre uma região da fibra pertencente à face brilho da amostra A de papel monolúcido, sendo selecionado o ponto destacado em verde para realizar-se o ensaio de aproximação da ponteira na superfície, com o sistema de realimentação desligado, gerando o diagrama da tensão em função do deslocamento da cerâmica piezoelétrica na direção normal, conforme ilustrado na Figura 119b.

Na Figura 119b, na região compreendida entre as setas em vermelho, tem-se a região aproximadamente modelada por uma função afim, onde foi obtida a medida da sensibilidade do sistema ponta amostra durante a interação repulsiva,  $S_{AB} = 44,21 \text{ V/m}$ .

A Figura 119c refere-se a uma ampliação da Figura 119b, onde através das setas em azul tem-se  $\Delta V = 0,918 \mu\text{V}$ , onde aplicando-se esta medida na Equação (169) obtém-se  $F_{adh} = 2,63 \text{ nN}$ .

Na Figura 120 tem-se representadas as imagens de força lateral e os respectivos histogramas referentes à imagem de topografia da Figura 116.

Figura 120 - Imagens e histogramas da força lateral para varredura de  $25\mu\text{m} \times 25\mu\text{m}$ .



Nota: Elaborado pelo próprio autor.

As Figuras 120a e 120c referem-se, respectivamente, as imagens do sinal de força lateral obtidas durante o movimento de ida e volta do cantilever, para uma varredura igual a  $25\mu\text{m} \times 25\mu\text{m}$ , com os respectivos histogramas apresentados nas Figuras 120b e 120d. A diferença entre as imagens 120a e 120b encontra-se representada através

da Figura 120e, onde após dividir por dois os dados divididos plotou-se o histograma apresentado na Figura 120f.

As forças de atrito aplicadas na extremidade da ponteira do AFM originam um torque, o qual torce o cantilever em relação ao seu eixo principal. Durante a varredura de ida, tem-se o registro da torção como um desvio da posição do laser para o lado positivo do fotodetector do AFM, resultando em um contraste com maior brilho, conforme indicado na Figura 120a. Por outro lado, durante o movimento de volta do cantilever, tem-se, devido à ação da força de atrito, o desvio na posição do laser para o lado negativo do fotodetector, resultando em contrastes mais escuros, conforme ilustrado na Figura 120c. Desta forma, ambas as imagens apresentam características causadas pela topografia. Tais características podem-se eliminar a partir da subtração das imagens obtidas durante a varredura de ida e volta, conforme ilustrado na Figura 120e.

De acordo com a Figura 120e, observa-se que através do procedimento de subtração das Figuras 120a e 120c, não se eliminaram as características topográficas na imagem de força lateral. Este resultado pode ser causado por um desalinhamento entre a ponteira e a amostra no primeiro contato, como consequência da elevada variação da altura superficial das amostras de papel *kraft* monolúcido.

Os resultados estatísticos dos histogramas das Figuras 120b, 120d e 120f encontram-se representados na Tabela 38.

Tabela 38 – Valor médio da força lateral para varredura de  $25\mu \times 25\mu\text{m}$ .

<b>Figura</b>	<b>Valor médio (nN)</b>
120b	$0,41 \pm 0,01$
120d	$-1,48 \pm 0,01$
120f	$0,95 \pm 0,01$

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

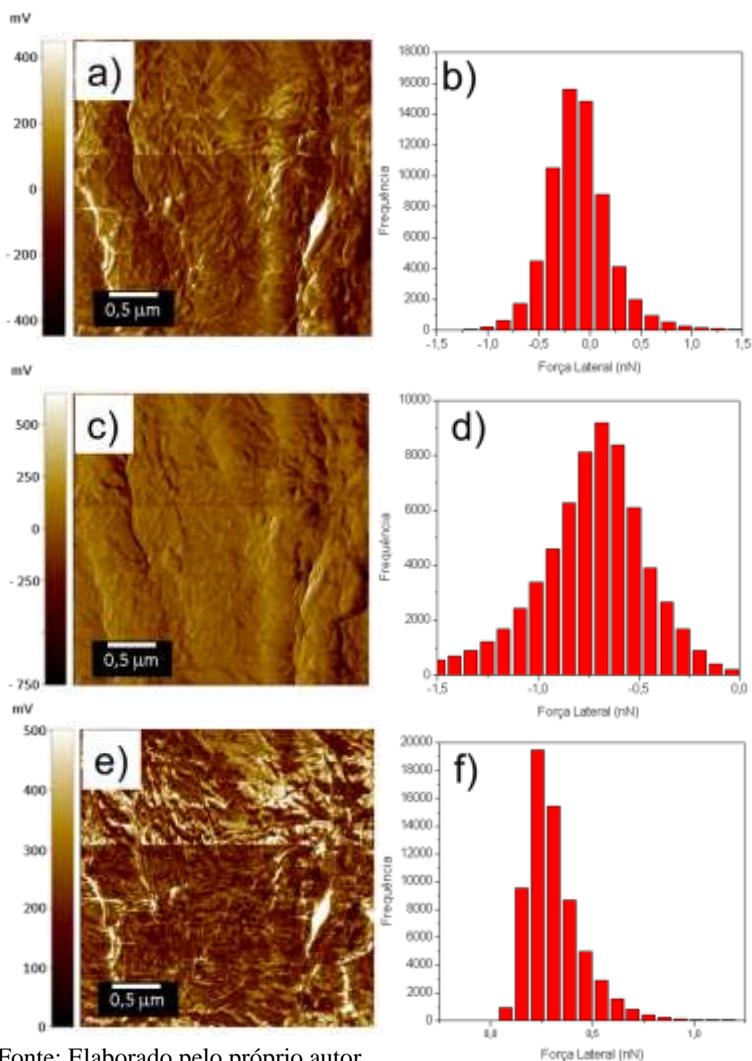
De acordo com os resultados apresentados na Tabela 38, observa-se uma assimetria nos histogramas através da diferença entre os valores absolutos da força lateral, obtidos durante a ida e a volta do cantilever. A partir do valor médio da força lateral igual a  $(0,95 \pm 0,01)$  nN, tem-se que a relação entre o atrito e a força normal é igual a 0,30, sendo este valor medido entre a ponteira de silício do AFM e a superfície da amostra de papel *kraft*.

Através dos resultados apresentados na Figura 120 e na Tabela 38, tem-se caracterizado a contribuição do travamento e a fricção na força lateral.

Nas Figuras 120a, 120c e 120f observa-se um elevado contraste nas bordas das fibras de eucalipto e em algumas macrofibrilas. Isto é uma indicação de que quando a ponteira varre a superfície do papel, tem-se contatos laterais extenso entre a ponteira e as fibras, tendo como consequência o travamento da ponteira na lateral das fibras aumentando as forças laterais medidos pela AFM. Neste caso, o travamento encontra-se previsível sempre que a ponta entrar em contato lateralmente com um objeto o qual apresente um elevado gradiente de topografia e dimensões próximas à da ponta. Como consequência, o efeito de travamento da ponteira induz uma assimetria entre os histogramas apresentados nas Figuras 120b, 120d e 120f. A razão entre a força lateral e a força normal aplicada pela ponteira do AFM durante a varredura, quando influenciada pelo travamento, igual a 0,3, encontra-se na faixa dos valores de coeficiente de atrito medidos por Huang, Li e Kilachenko (2009) no estudo do atrito entre fibras. Desta forma, sugere-se o travamento como um dos mecanismos físicos responsáveis pela força lateral durante o movimento relativo entre folhas de papel.

Para identificar a faixa de contribuição das macrofibrilas de celulose na força lateral, obteve-se imagens de força lateral referentes à Figura 118 com varredura igual a  $3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$ , conforme ilustra a Figura 121.

Figura 121 - Imagens e histogramas da força lateral para varredura de  $3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$  da amostra A de papel *kraft* monolúcido.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Na Figura 121 tem-se representadas as imagens de força lateral decorrente da interação entre a ponteira do AFM e as macrofibrilas e microfibrilas de celulose, com varredura igual a  $3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$  realizada na região central das fibras de celulose da Figura 116. As Figuras 121a

e 121c referem-se às imagens de força lateral obtidas, respectivamente, durante a varredura de ida e volta do cantilever, com os respectivos histogramas apresentados nas Figuras 121b e 121d. Na Figura 121e tem-se representada a subtração das Figuras 121a e 121b, onde os dados da diferença divididos por dois encontram-se representados no histograma da Figura 121f.

Através das Figuras 121a, 121c e 121e determinou-se a contribuição das microfibrilas de celulose na força lateral, onde ocorre um contato lateral extenso entre a ponteira do AFM e as fibrilas através dos pontos com maior brilho nas imagens de força lateral. No entanto, quando comparado com as imagens de força lateral da Figura 120, observa-se um contraste muito mais homogêneo.

Na Tabela 39 encontram-se os valores médios da força lateral referentes aos histogramas das Figuras 120b, 120d e 120f.

Tabela 39 - Valor médio da força lateral para varredura de  $3\mu \times 3\mu$ .

<b>Figura</b>	<b>Valor médio (nN)</b>
121b	$(- 2,9 \pm 1.8).10^{-3}$
121d	$- 0,72 \pm 0,07$
121f	$0,36 \pm 0,01$

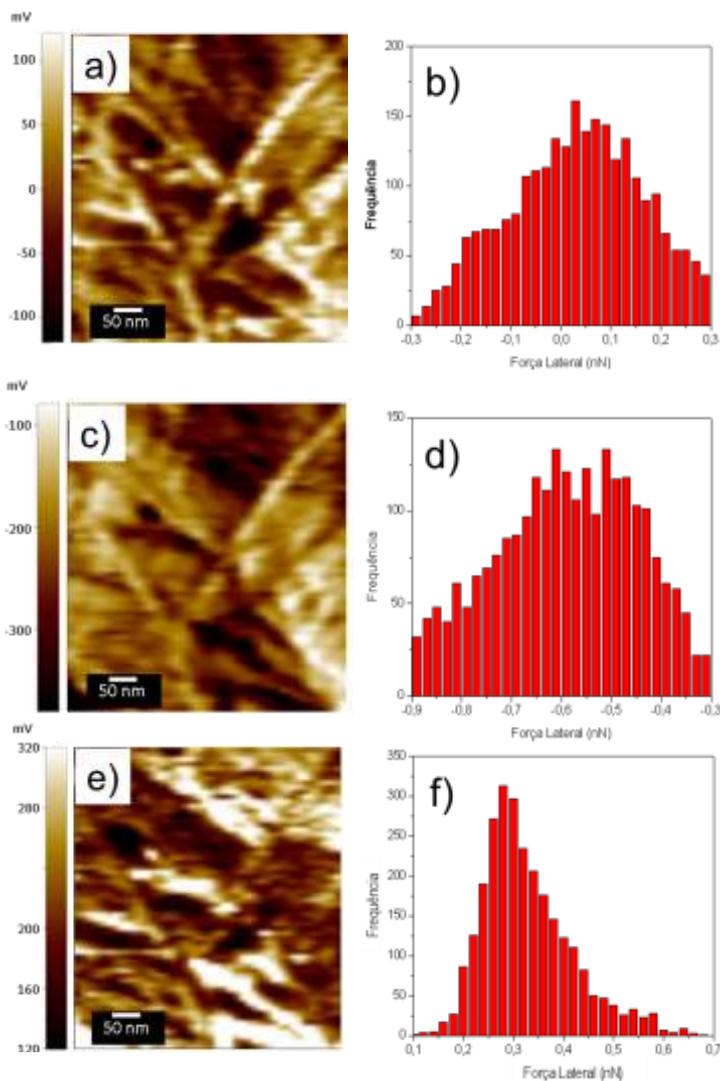
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 39, observa-se uma assimetria nos histogramas através da diferença entre os valores absolutos da força lateral obtidos durante a ida e a volta do cantilever. A partir do valor médio da força lateral igual a  $(0,36 \pm 0,01)$  nN tem-se a razão deste valor com a força normal igual a 0,11. Este resultado encontra-se de acordo com o coeficiente de atrito obtido entre celulose e uma superfície plana de sílica por Bogdanovic, Tiberg e Rutland (2001), e entre celulose e a ponteira de silício do AFM medido no ar (LI; ROJAS; HINESTROZA, 2012).

Comparando-se os resultados apresentados nas Tabelas 38 e 39 referentes ao valor médio da força lateral, observa-se que a contribuição das microfibrilas para o coeficiente de atrito é 63,3% menor em relação às fibras de eucalipto de tamanhos macroscópicos.

Para analisar a contribuição das microfibrilas de celulose na força lateral, a partir da Figura 121, recortaram-se imagens com dimensões respectivamente iguais a  $0,50 \mu \times 0,75 \mu$ , conforme ilustra a Figura 122.

Figura 122 - Imagens e histogramas da força lateral para as microfibrilas.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

As imagens de força lateral obtidas durante o movimento de ida e volta do cantilever encontram-se representadas, respectivamente, nas Figuras 122a e 122c, com os respectivos histogramas apresentados nas Figuras 122b e 122d. A força de atrito resultante da subtração das

Figuras 122a e 122c encontra-se representada na Figura 122e, onde a partir da divisão dos dados por dois, plotou-se o histograma representado na Figura 122f.

Através das Figuras 122a, 122c e 122f observa-se um elevado atrito, através das regiões mais brilhantes das imagens, devido à interação da ponteira com o topo das microfibrilas.

Na Tabela 40 tem-se representado o valor médio da força lateral obtida através das Figuras 122b, 122d e 122f.

Tabela 40 - Valor médio da força lateral para varredura de  $0,50 \mu\text{m} \times 0,75 \mu\text{m}$ .

<b>Figura</b>	<b>Valor médio (nN)</b>
121b	$(4,1 \pm 0,3) 10^{-2}$
121d	$(- 61,6 \pm 5,9) 10^{-2}$
121f	$(328,5 \pm 1,8) 10^{-3}$

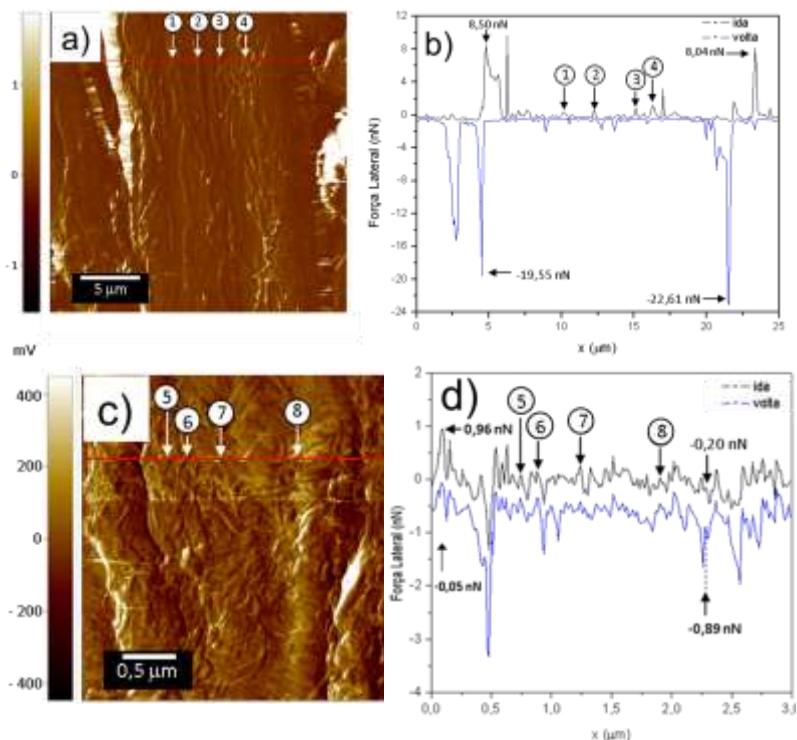
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 40, mesmo para uma pequena região de varredura, observa-se uma assimetria nos histogramas através da diferença entre os valores absolutos da força lateral, obtidos durante a ida e a volta do cantilever. A partir do valor médio da força lateral igual a  $(0,3285 \pm 0,0018)$  nN, tem-se uma semelhança com o obtido para as estruturas das microfibrilas. Através da razão entre a força lateral média e a força normal sendo igual a 0,10, confirma-se o coeficiente de atrito entre a celulose e a ponteira de Si do AFM utilizada neste trabalho.

Devido à pequena dimensão das microfibrilas em relação ao raio da ponteira do AFM, tem-se preferencialmente tem-se a possibilidade de ocorrer um ponto de contato no topo destas estruturas celulósicas, onde principalmente as forças de natureza intermolecular contribuem no atrito entre a ponteira de silício e as fibrilas de celulose.

A partir das Figuras 120 e 121 analisaram-se vários *loops* de força lateral para determinar a faixa de valores de contribuição das fibras e fibrilas de celulose na força lateral, conforme ilustrado na Figura 123.

Figura 123 – Imagens de força lateral obtida na ida do cantilever e *loop* de força lateral para varreduras de  $25\mu\text{m} \times 25\mu\text{m}$  e  $3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$ .



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Nas Figuras 123a e 123c tem-se representada as imagens do sinal da força lateral obtida durante o movimento de ida do cantilever para varreduras respectivamente iguais a  $25\mu\text{m} \times 25\mu\text{m}$  e  $3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$ . As Figuras 123b e 123c referem-se, respectivamente, aos *loops* de força lateral, com varredura realizada em linha, de mesmo comprimento das Figuras 123a e 123c. Os valores das intensidades da força lateral devido à contribuição de algumas macrofibrilas de celulose enumeradas de 1 a 4 e das microfibrilas de 5 a 8 encontram-se respectivamente ilustrados nas Figuras 123b e 123d. A força lateral associada às fibras, macrofibrilas e microfibras foi medida independentemente se a mesma ocorre na lateral ou do topo das estruturas de fibras ou fibrilas.

Nas Figuras 123b e 123d as linhas em cores preta e azul referem-se, respectivamente, aos valores da força lateral obtidos durante o movimento de ida e volta do cantilever.

De acordo com a Figura 123b, observam-se em locais específicos da varredura valores muito maiores, na faixa de 8 a 23 nN, do que a força lateral média da Figura 120f. Estes elevados valores de força lateral foram medidos na lateral da fibra de eucalipto, conforme apresentado nas Figuras 123a e 123b. Mesmo em menor frequência de ocorrência que as demais intensidades de força lateral, através destes elevados valores tem-se a indicação de que o travamento da ponteira, com a lateral da fibra, encontra-se dependente do desalinhamento vertical da ponteira em relação a força normal à superfície de contato. Em função deste desalinhamento, a força normal também pode gerar um torque, o qual aumenta a torção da ponteira do cantilever, resultando em elevados valores de força lateral medidos com o AFM. Na análise proposta por Meyer (1998), na ausência deste desalinhamento, observar-se-ia uma simetria dos sinais de força lateral de ida e volta apresentados na Figura 123b.

As intensidades da força lateral decorrentes da interação da ponteira de Si do AFM com a lateral e o topo das microfibrilas, representadas na Figura 123b, encontram-se representadas na Tabela 41.

Tabela 41 – Contribuições das microfibrilas nos valores da força lateral obtidos durante a varredura de ida e volta.

<b>Macrofibrila</b>	<b>Força Lateral - ida (nN)</b>	<b>Força Lateral - ida e volta (nN)</b>
1	1,77	-0,65
2	1,14	-0,37
3	0,30	-0,33
4	2,54	-0,93

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

De acordo com a Tabela 41, observa-se que a faixa de intensidade de força lateral devido a interação da lateral e do topo das microfibrilas de celulose com a ponteira de Si do AFM encontram-se, respectivamente, na faixa de 0,30 nN a 2,54 nN.

Através das Figuras 123c e 123d pode-se identificar as contribuições da lateral e do topo das microfibrilas, enumeradas de 5 a 8, conforme a Tabela 42.

Tabela 42 – Contribuições das microfibrilas na força lateral obtidos durante a varredura de ida e volta.

<b>Microfibrila</b>	<b>Força Lateral - ida (nN)</b>	<b>Força Lateral obtido (nN)</b>
5	0,08	-0,34
6	0,16	-0,34
7	0,19	-0,46
8	0,01	-0,50

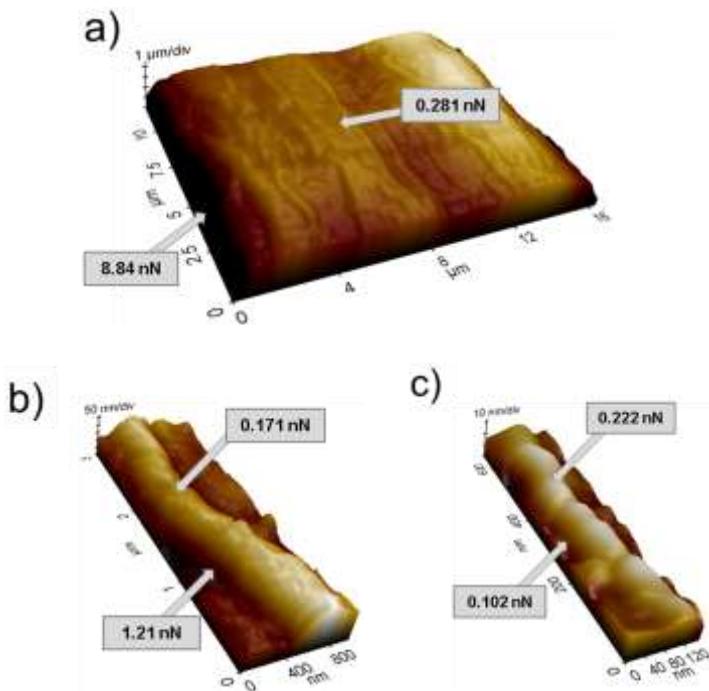
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

De acordo com a Tabela 42, observa-se que a faixa de intensidade de força lateral devido a interação da lateral e do topo das microfibrilas de celulose com a ponteira do AFM encontram-se na faixa de 0,01 nN a 0,50 nN.

A partir das Figuras 123a e 123c, foram analisados dez *loops* de força lateral, semelhantes às Figuras 123b e 123d, obtendo-se um valor médio da contribuição das fibras de celulose, microfibrilas e microfibrilas na força lateral, respectivamente e aproximadamente iguais a 10 nN, 0,67 nN, e 0,36 nN.

Nas Figuras 124a, 124b e 124c tem-se representadas, respectivamente, as imagens de topografia da fibra, microfibrilas e microfibrilas de celulose, onde as setas indicam os valores das forças laterais observadas em posições específicas da superfície.

Figura 124 - Contribuição das fibras e fibrilas de celulose na força lateral.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

De acordo com a Figura 124a, observa-se que a força lateral média na lateral das fibras encontram-se em torno de 31 vezes maior que o valor medido no topo da mesma. Neste caso, devido ao travamento da ponteira com lateral da fibra, tem-se uma forte influência no valor médio da força lateral, conforme apresentado na Figura 120f.

Na Figura 124b tem-se que a força lateral medida na lateral da macrofibrila é aproximadamente 7 vezes maior que o valor medido no topo da fibrila, onde provavelmente tem-se a ocorrência de um simples ponto de contato entre a ponteira a superfície.

Através das Figuras 124b e 121f e da Tabela 39, observa-se que o travamento da ponteira na lateral das macrofibrilas não influenciou de forma significativa o valor médio da força lateral.

Em relação às microfibrilas, conforme a Figura 124c, observou-se um comportamento oposto aos das fibras e macrofibrilas, onde a força lateral no topo encontra-se em torno de 2 vezes maior que o valor

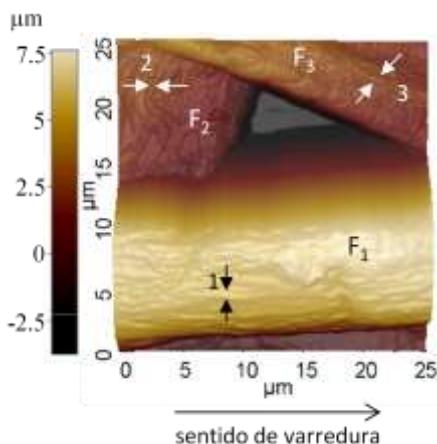
medido na lateral da estrutura celulósica. Neste caso, tem-se, preferencialmente, a possibilidade de ocorrer um ponto de contato entre a ponteira do AFM e o topo destas estruturas celulósicas, onde as forças de natureza intermolecular contribuem significativamente no atrito.

Uma vez identificada à contribuição das fibras e fibrilas na força lateral, foi avaliado se a orientação destas estruturas provoca variações das medidas de força lateral realizadas com o AFM.

#### 4.2.4.1 Influência da orientação das estruturas celulósicas na força lateral.

Para avaliar influência da orientação das estruturas celulósicas na força lateral, foram analisadas estruturas de fibras e microfibrilas de celulose de diferentes ângulos e proporção entre a altura e a largura, conforme ilustra a Figura 125.

Figura 125 - Fibras com diferentes sentidos da face brilho da amostra J de papel monolúcido.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Na Figura 125 tem-se representada a imagem de topografia com varredura igual a  $25 \mu\text{m} \times 25 \mu\text{m}$  para a face brilho da amostra J de papel monolúcido, com frequência de varredura igual a  $0,3 \text{ Hz}$ , resolução de imagem igual a  $256 \times 256 \text{ pixels}$ , com o sistema de realimentação ligado,  $F_{set} = 0,53 \text{ nN}$  e  $F_{adh} = 4,27 \text{ nN}$ , onde observam-se os fragmentos de fibras  $F_1$ ,  $F_2$  e  $F_3$ , com inclinações

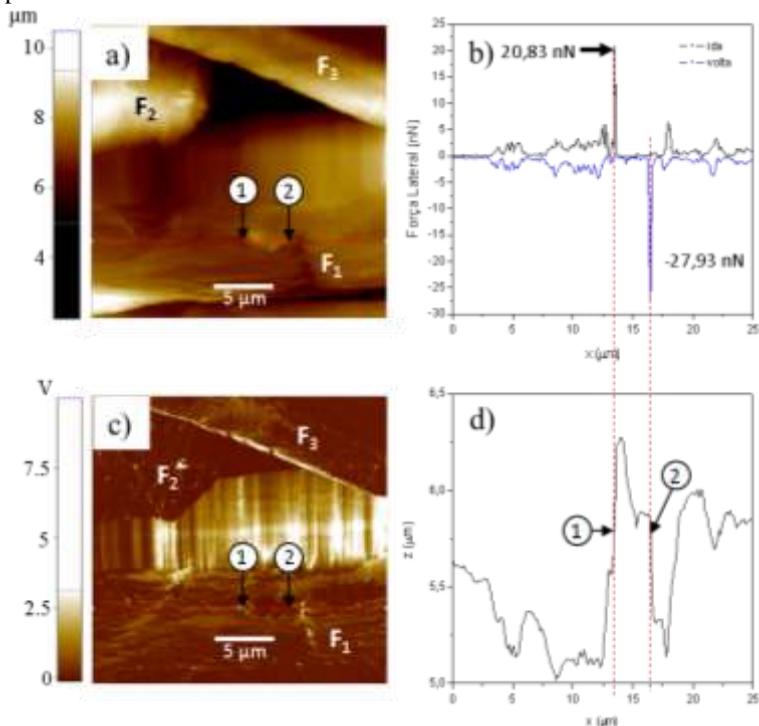
respectivamente iguais a 176,5°, 101,9° e 20,5° em relação ao sentido de ida de varredura do cantilever. Em cada fibra tem-se destacado uma macrofibrila, sendo indicadas através das setas de 1 a 3, com inclinações respectivamente iguais a 6,7°, 99,5° e 25,3° em relação ao sentido de ida de varredura do cantilever.

Analisando as macrofibrilas pertencentes à Figura 125, tem-se que a distribuição das mesmas ocorre, em sua maioria, na mesma direção das fibras devido ao processo de branqueamento *kraft*. A importância destas estruturas celulósicas encontra-se relacionada com o aumento da área superficial das fibras e o grau de reatividade com substâncias minerais. (TONOLI, 2009).

O fragmento da fibra  $F_2$  apresenta uma largura média igual a  $(13,18 \pm 0,24) \mu\text{m}$ , caracterizando-a, desta forma, como fibra de eucalipto, encontrando-se de acordo com Menegazzo (2012) e Chinga-Carrasco (2011).

Em relação à influência da orientação das fibras de celulose na intensidade da força lateral, tem-se nas Figuras 126 e 127 representadas as imagens de topografia, erro de sinal e os respectivos *loops* de força lateral e de topografia para as fibras 1, 2 e 3 da Figura 125.

Figura 126 - Imagens de força lateral de  $25\mu\text{m} \times 25\mu\text{m}$  e *loop* de força lateral para a fibra 1.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

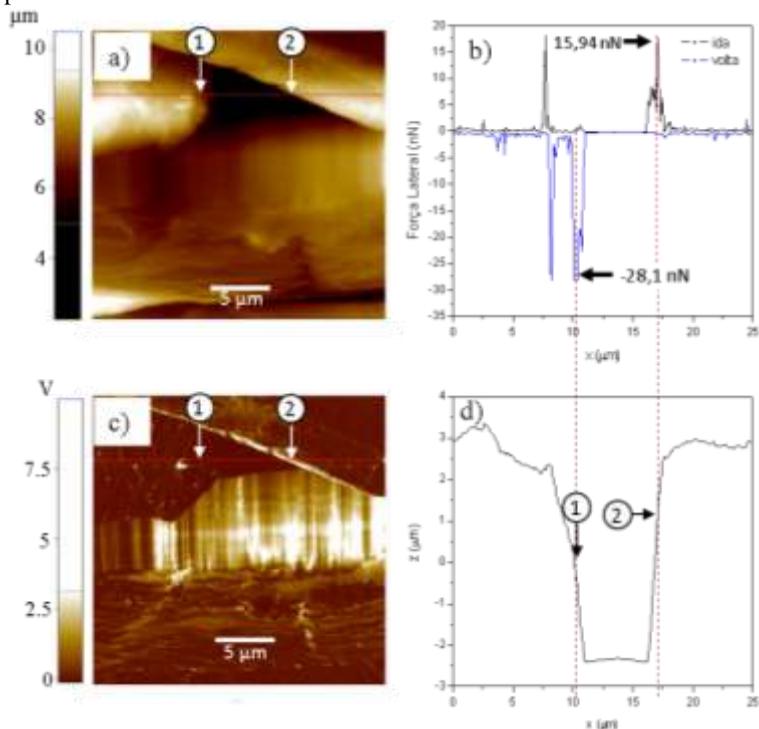
As Figuras 126a e 126c referem-se, respectivamente, às imagens de força lateral e topografia, obtida no movimento de ida do cantilever, para uma varredura de  $25\mu\text{m} \times 25\mu\text{m}$ . Os pontos indicados 1 e 2 referem-se ao maior obstáculo encontrando pela ponteira do AFM durante a varredura sobre a fibra 1, com largura e altura, respectivamente iguais a  $1,17\mu\text{m}$  e  $3,42\mu\text{m}$ .

Nas Figuras 126b e 126d tem-se representado, respectivamente, o *loop* de força lateral e o perfil topográfico referentes à linha em vermelho das Figuras 126a e 126c.

Na Figura 126b, as linhas em cores preta e azul referem-se, respectivamente, aos valores da força lateral obtidos durante o movimento de ida e volta do cantilever, com a diferença entre as medianas igual a 1,43 nN. Os valores da intensidade da força lateral, respectivamente iguais a 20,83 nN para a ida e 27,93 nN para a volta,

referem-se ao efeito do travamento mecânico entre a ponteira do AFM e a lateral do obstáculo indicado na Figura 126d através das setas 1 e 2. A grande variação da altura no perfil topográfico, conforme observado na Figura 126d, encontra-se relacionado ao fato da remoção das camadas mais externas da fibra, provocando o efeito de achatamento e rompimento da parede celular. (MENEGAZZO, 2012).

Figura 127 - Imagens de força lateral de  $25\mu\text{m} \times 25\mu\text{m}$  e *loop* de força lateral para as fibras 2 e 3.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

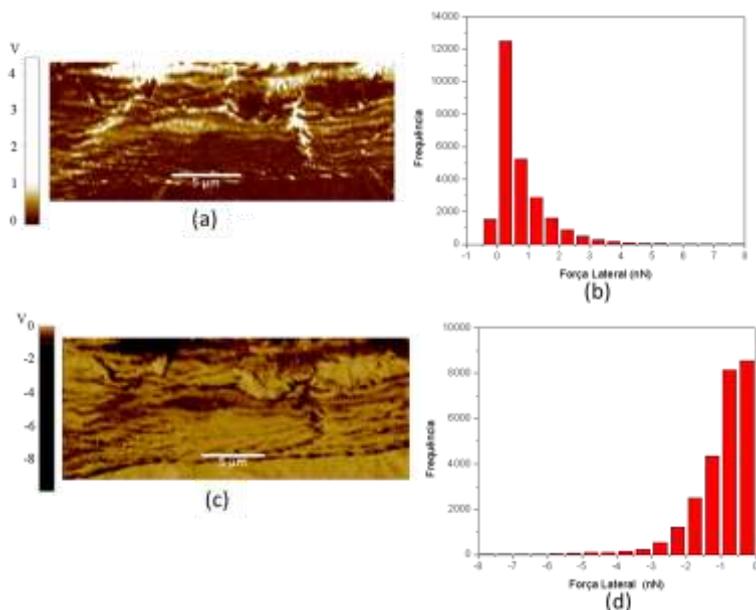
Nas Figuras 127a e 127c referem-se, respectivamente, às imagens de topografia e força lateral obtidas durante o movimento de ida do cantilever, onde os pontos indicados 1 e 2 referem-se, respectivamente, à lateral das fibras 2 e 3, com alturas, respectivamente, iguais a  $4,58\mu\text{m}$  e  $5,18\mu\text{m}$ .

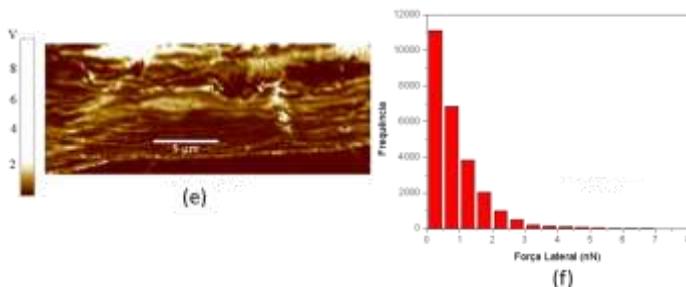
Nas Figuras 127b e 127d tem-se representado, respectivamente, o *loop* de força lateral e o perfil topográfico referentes à linha em vermelho das Figuras 127a e 127c.

Na Figura 127b, as linhas em cores preta e azul referem-se, respectivamente, aos valores da força lateral obtidos durante o movimento de ida e volta do cantilever, com a diferença entre as medianas igual a 0,591 nN. Durante o movimento de ida do cantilever, devido à colisão da ponteira do AFM com a lateral da fibra  $F_1$ , tem-se a intensidade da força lateral igual a 15,94 nN, enquanto no movimento de volta, tem-se um valor igual a -28,1 nN no instante em ocorre a interação com a lateral da fibra  $F_2$ , a qual apresenta um ângulo maior de inclinação em relação à direção de varredura.

Na Figura 128 tem-se representada a imagem de força lateral e os respectivos histogramas para um recorte com dimensão respectivamente igual a  $10\ \mu\text{m} \times 25\ \mu\text{m}$  sobre a fibra 1 da Figura 126c.

Figura 128 - Imagens de força lateral para fibra 1 e histogramas.





Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

As Figuras 128a e 128c referem-se, respectivamente, as imagens do sinal de força lateral obtidas no movimento de ida e volta do cantilever, enquanto na Figura 128e tem-se a diferença destas imagens. Os histogramas apresentados nas Figuras 128b, 128d e 128f referem-se, respectivamente, as medidas obtidas nas Figuras 128a, 128c e 128e, sendo para esta última dividido por dois, para representar a força lateral média.

Na Figura 128a observam-se algumas regiões com maior brilho, as quais possuem um respectivo contraste mais escuro na Figura 128c, representando características de topografia no sinal da força lateral. Este fato encontra-se relacionado ao efeito do travamento mecânico devido ao contato extenso lateral de regiões topográficas, com maior gradiente de altura, com a ponteira do AFM como, por exemplo, a lateral da fibra, microfibrilas transversais à varredura e o desnível entre as camadas primária e secundária da parede celular.

A partir da imagem 128e observa-se que mesmo subtraindo a Figura 128c da Figura 128a, não se eliminou totalmente o efeito topográfico na força lateral, pois provavelmente ocorreu um desalinhamento no primeiro contato entre a ponteira e a superfície da amostra devido a elevada variação de altura na superfície da amostra analisada.

Nos histogramas das Figuras 128b, 128d e 128f tem-se os valores médios da intensidade da força lateral respectivamente iguais a  $(0,7579 \pm 0,0059)$  nN,  $(-1,0071 \pm 0,0059)$  nN e  $(0,8825 \pm 0,0052)$  nN. Desta forma, tem-se a razão entre a força lateral média e a força normal igual a 0,18, medido em escala nanométrica entre a ponteira de silício do AFM e a superfície brilho da amostra J de papel monolúcido. Este resultado

encontra-se próximo do determinado por Stiernstedt et al. (2006) no atrito entre nanocristais de celulose e xiloglucano e entre celulose e a ponteira de silício do AFM medido no ar (LI; ROJAS; HINESTROZA, 2012). Na Figura 128e tem-se o valor mais frequente da força lateral igual a 0,25 nN, resultando numa razão entre a força lateral média e a força normal igual a 0,05, estando este valor na faixa de medidas realizadas entre celulose e sílica coberta com AKD por Bogdanovic, Tiberg e Rutland (2001).

A partir da Figura 127, foram analisados dez *loops* de força lateral, a partir dos quais determinou-se o valor médio da intensidade da força lateral devido à interação da ponteira do AFM com a lateral das fibras  $F_2$  e  $F_3$ , conforme apresentado na Tabela 43.

Tabela 43 – Força lateral de pico média devido à orientação das fibras.

Inclinação da fibra (°)	$\bar{F}_L$ (nN)
20,5°	6,71 ± 0,36
101,9°	12,53 ± 0,97

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 43, pode-se observar que devido a interação da ponteira do AFM com a fibra com maior inclinação, obteve-se uma maior intensidade no valor médio da força lateral. Pode-se atribuir este resultado ao fato de ocorrer um maior travamento mecânico entre a ponteira e a lateral da fibra  $F_2$ , promovendo uma maior torção do cantilever e, conseqüentemente, um aumento na intensidade da força lateral.

Para as microfibrilas de 1 a 3 da Figura 125, determinou-se a altura e largura média destas estruturas, conforme apresentado na Tabela 44.

Tabela 44 – Dimensões média das microfibrilas.

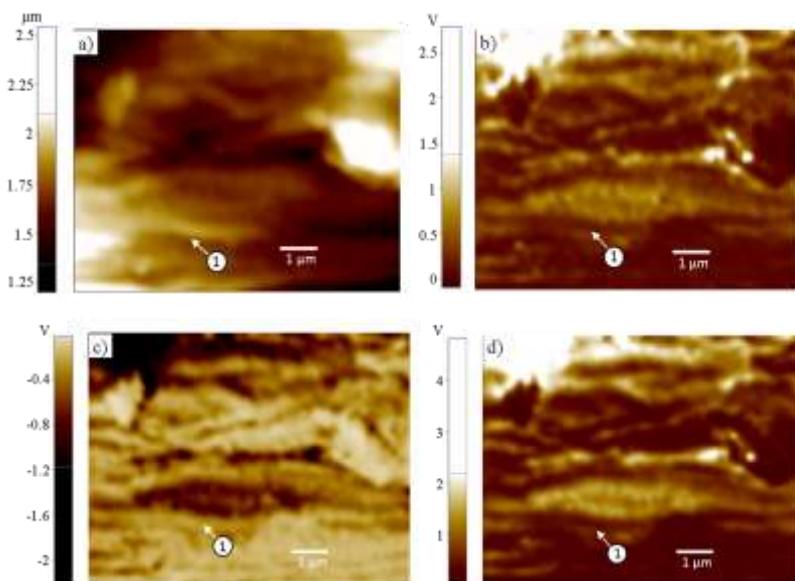
Macrofibrila	$\bar{L}_{\text{macrofib}}$ (nm)	$\bar{h}_{\text{macrofib}}$ (nm)	$\frac{\bar{h}_{\text{macrofib}}}{\bar{L}_{\text{macrofib}}}$
1	555 ± 14	109,1 ± 5,2	0,20
2	424 ± 13	74,8 ± 5,6	0,18
3	623 ± 51	95 ± 13	0,15

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 44, através da relação entre a altura das macrofibrilas e a largura dos obstáculos,  $\bar{h}_{\text{macrofib}}/\bar{L}_{\text{macrofib}}$ , tem-se que estas estruturas se encontram achatadas e/ou parcialmente expostas sobre as superfícies das fibras, onde este resultado encontra-se relacionado ao processo de fabricação do papel *kraft*.

Para avaliar a influência da orientação das macrofibrilas na força lateral, realizou-se um recorte na Figura 125 sobre as macrofibrilas 1, 2 e 3, conforme apresentado nas Figuras 129 a 134.

Figura 129 - Imagens de topografia e força lateral na macrofibrila 1.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

As Figuras 129a e 129b referem-se, respectivamente, às imagens de topografia e força lateral obtidas durante o movimento de ida do cantilever, enquanto nas Figuras 129c e 129d tem-se representados, respectivamente, o sinal de força lateral obtido no movimento de volta do cantilever e a diferença entre a ida e a volta, sendo todas com dimensões iguais a  $9 \mu\text{m} \times 7 \mu\text{m}$ .

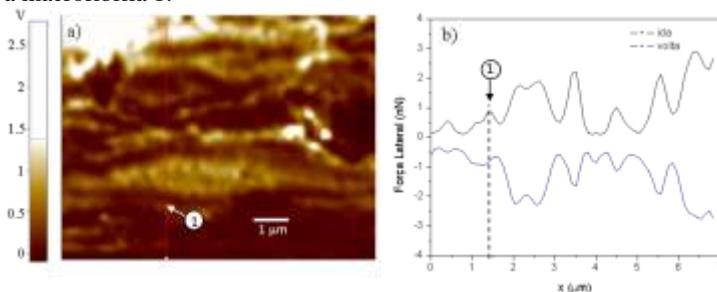
Na Figura 129a, através da seta 1, tem-se identificada a lateral da microfibrila 1, correspondente à Figura 125. Comparando-se as imagens 129b e 129c observa-se uma característica topográfica na imagem de

força lateral, onde mesmo após realizar a subtração destas imagens, conforme representado na Figura 129d, não se eliminou este efeito, embora tenha-se um mesmo contraste na maioria das regiões das imagens.

Através das Figuras 129b e 129d pode-se observar um contraste com maior brilho na lateral da macrofibra, significando um maior efeito do travamento entre a ponteira do AFM e a lateral quando comparado ao ponto de contato no topo devido às interações intermoleculares.

Na Figura 130 tem-se representado a imagem de força lateral e o respectivo *loop* de força lateral para a macrofibrila 1.

Figura 130 - Imagens de força lateral de  $9\mu\text{m} \times 7\mu\text{m}$  e *loop* de força lateral e para a macrofibrila 1.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A Figuras 130a e 130b referem-se, respectivamente, à imagem de força lateral, obtida no movimento de ida do cantilever, e ao *loop* de força lateral obtido na direção transversal à macrofibrila 1, com ângulo igual a  $6,7^\circ$  em relação ao sentido de varredura de ida do cantilever.

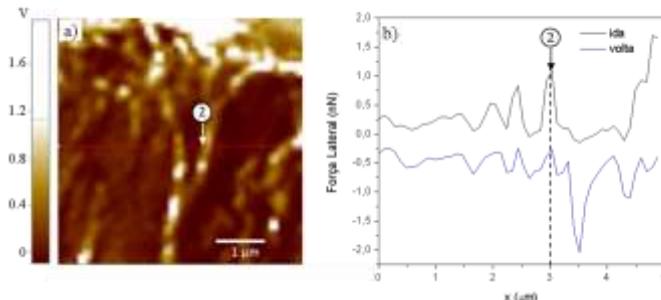
Para facilitar a visualização da intensidade da força lateral na lateral da estrutura celulósica, o *loop* de força lateral obteve-se a partir da linha em vermelho vertical da Figura 130a. As linhas em preto e azul da Figura 137b, referem-se, respectivamente, a intensidade da força lateral medidas durante o movimento de ida e volta do cantilever, na posição indicada através da seta 1 da Figura 130a.

De acordo com as Figuras 130a e 130b, observa-se que devido ao travamento da ponteira do AFM com a lateral da macrofibrila, tem-se um aumento na torção resultando em um aumento na intensidade da força lateral, onde tem-se a intensidade da força lateral igual a  $0,842\text{ nN}$ , para a ida, e  $-0,735\text{ nN}$  para a volta, com uma diferença entre os módulos da força lateral igual a  $0,107\text{ nN}$ . Esta diferença encontra-se associada ao efeito do desalinhamento ocorrido no primeiro contato

entre a ponteira e a superfície da amostra, causado pela elevada variação de altura na superfície da amostra analisada.

Na Figura 131 tem-se representadas as imagens de força lateral e o respectivo *loop* de força lateral para a macrofibrila 2.

Figura 131 - Imagens de força lateral de  $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$  e *loop* de força lateral para a macrofibrila 2.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

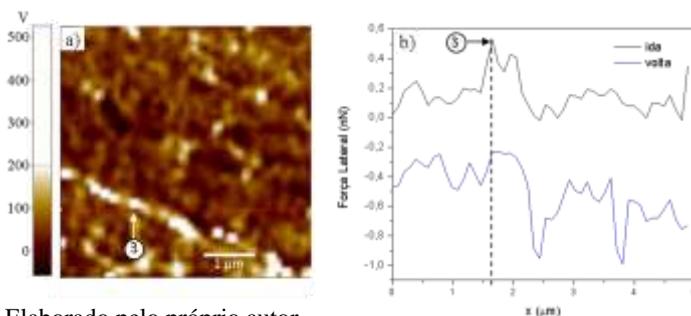
Na Figura 131a tem-se representada a imagem de força lateral, com dimensão igual a  $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ , obtida durante o movimento de ida do cantilever.

Através da Figura 131a, observa-se um mesmo contraste no ponto indicado pela seta 2, localizada na lateral da macrofibrila, com inclinação igual a  $99,5^\circ$  em relação ao sentido de ida de varredura do cantilever, quanto no topo da mesma. Sugere-se que na lateral da microfibrila tenha-se o efeito de travamento mecânico entre a ponteira do AFM influenciando na força lateral, enquanto no topo predominam as forças de interação intermolecular (MEYER et al., 1998).

A Figura 131b refere-se ao *loop* de força lateral da linha em vermelho presente na Figura 131a, onde tem-se a intensidade da força lateral igual  $0,838\ \text{nN}$  para a ida e  $-0,270\ \text{nN}$  para a volta, sendo a diferença entre os módulos da força lateral igual a  $0,568\ \text{nN}$ , sendo este valor em torno de 5 vezes maior que o observado na Figura 130b. Este aumento da diferença entre a força lateral da ida e volta, para um mesmo ponto, justifica-se através da maior contribuição do desalinhamento vertical da ponteira em relação a força normal à superfície de contato, através do qual tem-se uma contribuição da força normal na força lateral medida com o AFM na lateral da macrofibrila.

Na Figura 132 tem-se representadas as imagens de força lateral e o respectivo *loop* de força lateral para a macrofibrila 3.

Figura 132 - Imagens de força lateral de  $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$  e *loop* de força lateral para a macrofibrila 3.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Na Figura 132a tem-se representada a imagem de força lateral, com dimensão igual a  $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ , obtida durante o movimento de ida do cantilever, enquanto na Figura 132b encontra-se o *loop* de força lateral correspondente à linha em vermelho da Figura 132a. A seta indica a lateral da macrofibrila 3, com inclinação igual a  $25,3^\circ$  em relação ao sentido de ida de varredura do cantilever, onde observa-se um menor contraste em relação ao topo da fibrila. Desta forma, tem-se na lateral da macrofibrila 3 o efeito de travamento mecânico com a ponteira do AFM influenciando na força lateral, enquanto no topo predominam-se as forças de interação intermolecular. (MEYER et al., 1998).

No *loop* de força lateral, conforme a Figura 132, tem-se indicado, através da linha tracejada, a interação da ponteira do AFM com a lateral da macrofibrila, resultando numa força lateral igual  $0,526\text{ nN}$  para a ida e  $-0,231\text{ nN}$  para a volta, resultando numa diferença entre os módulos igual a  $0,295\text{ nN}$ , sendo este valor em torno de 3 vezes maior que o observado na Figura 130b, confirmando a hipótese da maior contribuição do desalinhamento vertical da ponteira em relação a força normal à superfície de contato.

Comparando-se os resultados obtidos através das Figuras 130 a 132, observou-se que com a macrofibrila 1, com menor ângulo em relação ao sentido de varredura do cantilever, obteve-se uma menor assimetria entre os valores de força lateral correspondentes às Figuras 130b a 132b. Neste caso pode-se atribuir a este resultado a uma menor inclinação da ponteira em relação à superfície para a fibra  $F_1$ , reduzindo, desta forma, a contribuição da força normal na torção do cantilever.

Ao longo das macrofibrilas das Figuras 130 a 132, analisaram-se dez *loops* de força lateral, obtendo-se a intensidade média da força lateral decorrentes da interação da ponteira do AFM com a lateral das macrofibrilas 1, 2 e 3, conforme apresentado na Tabela 45.

Tabela 45 – Contribuição média na força lateral medida na lateral das macrofibrilas em função da orientação.

<b>Macrofibrila</b>	<b>Orientação</b>	$\bar{F}_L (nN)$
1	6,7°	0,739 ± 0,049
2	99,5°	0,748 ± 0,043
3	25,3°	0,473 ± 0,073

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 45, observa-se que a macrofibrila 1, com menor ângulo de inclinação em relação ao movimento de ida do cantilever, apresenta um valor médio da força lateral superior ao da microfibrila 3. Este resultado justifica-se pelo fato da macrofibrila 1 possuir um maior gradiente topográfico local, conforme apresentado na Tabela 45, em relação às demais macrofibrilas analisadas, provocando uma maior contribuição do travamento mecânico na força lateral. Interessante observar que para a macrofibrila 2, mesmo apresentando um gradiente local de topografia menor que a macrofibrila 1, o fato do ângulo ser próximo de 90° em relação à direção de varredura, obteve-se como resultado uma maior contribuição na força lateral. Como para a macrofibrila 3 tem-se um menor gradiente local topográfico em relação as macrofibrilas 1 e 2, observou-se uma menor contribuição do travamento mecânico na intensidade da força lateral.

De acordo com os resultados apresentados nas Tabelas 44 e 45, bem como nas Figuras 130 a 132, para as macrofibrilas 1 e 2, com gradientes locais topográficos próximos, observou-se que quanto maior o ângulo de inclinação em relação à direção de varredura do cantilever, tem-se uma maior contribuição do travamento mecânico na intensidade da força lateral medido na lateral destas fibrilas. Em relação aos *loops* de força lateral ilustrados nas Figuras 130b a 132b, observou-se uma menor assimetria entre as intensidades da força lateral, obtidas durante a ida e volta do cantilever, para a macrofibrila 1, onde possivelmente tem-se uma menor contribuição da força normal, devido ao desalinhamento vertical da ponteira, na força lateral.

De acordo com os resultados nesta seção, observou-se que a orientação das fibras e macrofibrilas influenciam na força lateral medida

com o AFM, onde, segundo Huang, Li e Kulachenko (2009), em estudos de fricção em fibras de celulose, o fato de realizar varreduras ao longo das fibras tem-se uma redução no efeito da inclinação destas estruturas nas medidas realizadas com o AFM e FFM.

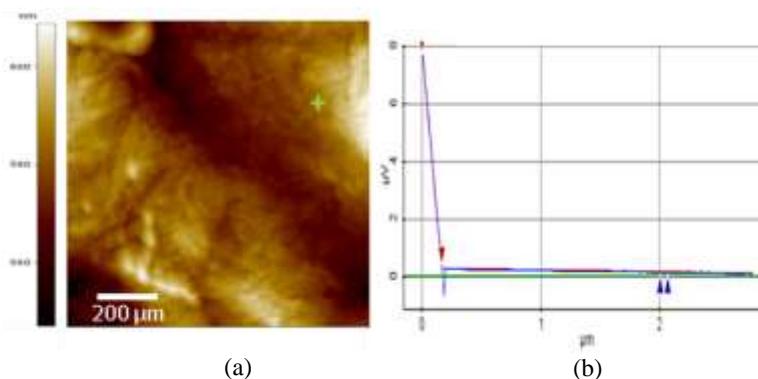
Após verificar a influência da orientação das estruturas das fibras e microfibrilas na força lateral, avaliou-se o comportamento da força lateral e do coeficiente de atrito nas faces brilho e fosco das amostras A, F, G e J de papel *kraft* monolúcido.

#### 4.2.5 Relação entre a força lateral e a força normal

Nesta seção encontram-se os resultados referentes ao comportamento da força lateral em relação à força normal, permitindo determinar o coeficiente de atrito em nível nanoscópico entre a ponteira do AFM de silício e as superfícies brilho e fosco das amostras de papel monolúcido A, F, G e J, onde os experimentos foram realizados em condições ambiente de temperatura, aproximadamente 23 °C, umidade relativa do ar em torno de 45% e pressão igual a 1 atm.

Primeiramente foram determinadas as sensibilidades verticais do AFM para cada face das amostras de papel monolúcido onde, na Figura 133a, tem-se representadas respectivamente as imagens da topografia para uma varredura igual a 1  $\mu\text{m}$  nas direções x e y, enquanto a Figura 133b corresponde ao diagrama da força normal em função do deslocamento da cerâmica piezoelétrica para a face brilho da amostra de papel monolúcido A.

Figura 133 - Determinação da sensibilidade para a amostra de papel monolúcido A face brilho.



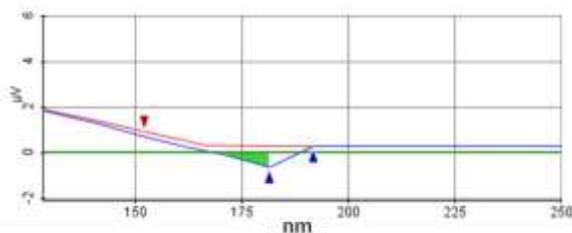
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Na Figura 133a, o ponto em cor verde indica a região onde realizou-se o processo de aproximação e afastamento da ponteira do AFM na superfície da face brilho da amostra A de papel monolúcido, resultando no diagrama da força normal em função do deslocamento da cerâmica piezoelétrica, conforme ilustra a Figura 133b.

Selecionando a região linear compreendida entre as setas em vermelho da Figura 133b, através do coeficiente angular da reta obteve-se a medida da sensibilidade para a face brilho da amostra A de papel monolúcido igual a  $(44,21 \pm 0,01) \text{ V/m}$ .

A partir da curva de afastamento da ponteira do AFM da superfície da amostra, representada através da linha em cor azul da Figura 133, determinou-se a força de adesão conforme a Figura 134.

Figura 134 - Determinação da força de adesão.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A Figura 134 representa a região da Figura 133b onde tem-se entre as setas em azul uma diferença de potencial elétrico igual a  $0,918 \mu\text{V}$  correspondente ao intervalo entre os instantes em que a força elástica supera a força máxima de adesão até o estado de força livre, isto é, quando inicia-se a perda de contato entre a ponteira do AFM e a superfície brilho da amostra A de papel monolúcido. Aplicando este resultado em conjunto com a constante elástica de deflexão do cantilever,  $k_c = (0,126 \pm 0,012)$  e a sensibilidade igual a  $(44,21 \pm 0,04) \text{ V/m}$  na Equação (151) tem-se uma adesão igual  $(2,63 \pm 0,25) \text{ nN}$ .

Na Tabela 46 tem-se representado os resultados da sensibilidade e da força de adesão entre a ponteira do AFM e as faces brilho e fosco das amostras A, F, G e J de papel monolúcido.

Tabela 46 - Medidas das sensitividades e adesão para as amostras de papel monolúcido.

<b>Amostra</b>	<b><math>S_{A-B}</math> (V/m)</b>	<b><math>F_{adh}</math> (nN)</b>
$A_{brilho}$	$44,21 \pm 0,04$	$2,63 \pm 0,25$
$A_{fosco}$	$38,79 \pm 0,13$	$4,01 \pm 0,38$
$F_{brilho}$	$45,608 \pm 0,047$	$2,40 \pm 0,23$
$F_{fosco}$	$48,793 \pm 0,094$	$2,28 \pm 0,22$
$G_{brilho}$	$44,920 \pm 0,052$	$3,79 \pm 0,36$
$G_{fosco}$	$37,85 \pm 0,19$	$4,73 \pm 0,45$
$J_{brilho}$	$51,88 \pm 0,61$	$5,06 \pm 0,49$
$J_{fosco}$	$49,550 \pm 0,044$	$3,41 \pm 0,32$

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A partir dos resultados experimentais apresentados na Tabela 46, avaliou-se se há diferença significativa para o conjunto de pares de dados experimentais referentes às medidas das sensitividades e da adesão entre as faces brilho e fosco das amostras de papel monolúcido, a partir do teste estatístico  $t_s$  pareado, em um nível de significância igual a 95%, conforme a Tabela 47.

Tabela 47 - Análise da diferença estatística entre as sensitividades e forças de adesão para as faces brilho e fosco das amostras de papel *kraft* monolúcido, com nível de significância igual a 95%.

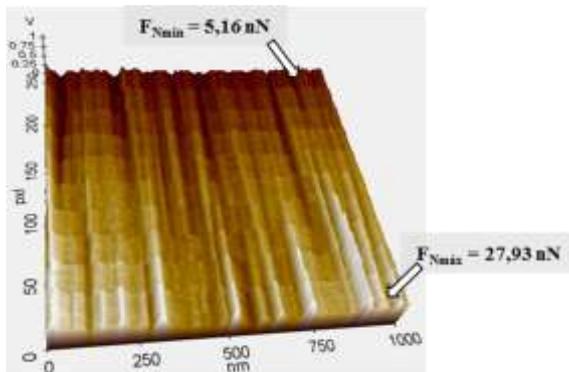
<b>Sensitividade e Adesão</b>	<b><math>\bar{d}</math></b>	<b><math>\bar{s}_d</math></b>	<b><math>t_s</math></b>
$S_{A-B \text{ brilho}}/S_{A-B \text{ fosco}}$	2,91	2,26	1,29
$F_{adh \text{ brilho}}/F_{adh \text{ fosco}}$	0,138	0,674	0,20

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Comparando-se o valor do teste  $t_s$  pertencente à Tabela 47, com o valor de  $t_{\text{crítico}} = 2,353$  (BARROS NETO, 2001, p. 393), para  $n_{\text{par}} = 4$  e 95% de significância, observa-se que não há diferença significativa entre as medidas de sensibilidade e força de adesão obtidas para as faces briho e fosco e brilho das amostras de papel monolúcido A, F, G e J.

A partir dos valores das sensitividades contidas na Tabela 47, ajustou-se as configurações do software XEP 3.0.4 do AFM utilizado neste trabalho para se obter a medida do sinal da força lateral referente a ida e volta do cantilever, com varreduras horizontais de  $1 \mu m$  e frequência de varredura igual a 1,0 Hz, conforme ilustra a Figura 135.

Figura 135 - Sinal da força lateral referente à ida do cantilever para a face brilho da amostra A.

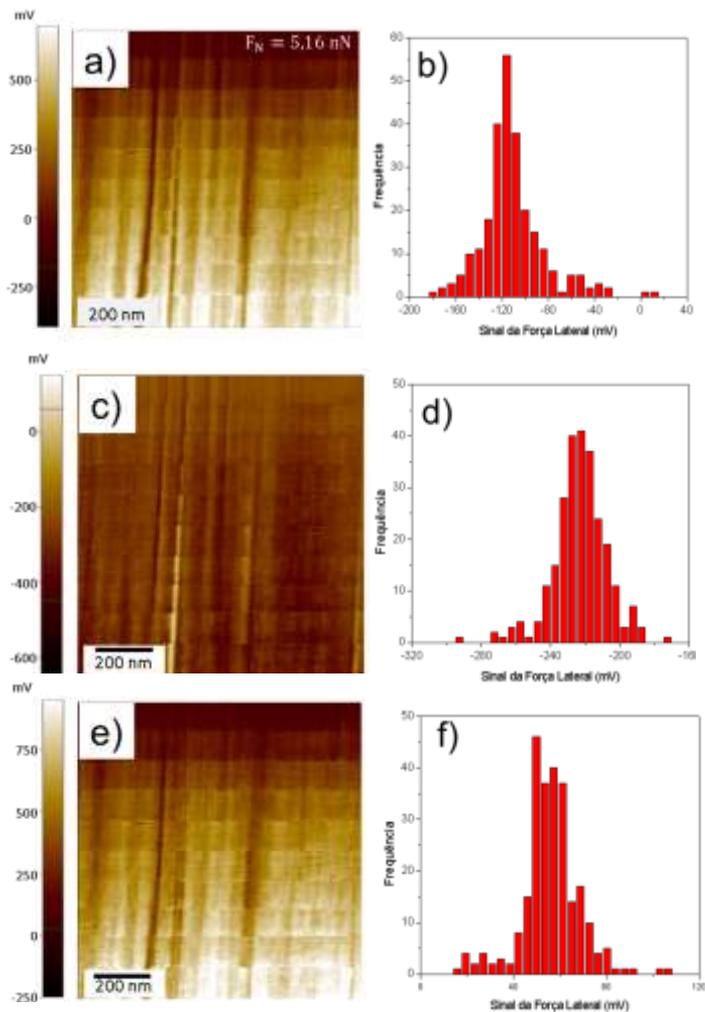


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Na Figura 135 tem-se representado o comportamento do sinal da força lateral referente à ida do cantilever, para a face brilho da amostra A de papel monolúcido, onde através das faixas tem-se representada a variação do *set-point* de 2,53 nN a 25,3 nN, somado à força de adesão igual a  $(2,63 \pm 0,25)nN$ . Para cada intensidade da força normal mediu-se a intensidade da força lateral em 256 pontos diferentes ao longo de  $1 \mu m$  de varredura. Através da escala de contraste e tensão, pode-se perceber que com o aumento da intensidade da força normal, tem-se um aumento na intensidade do sinal da força lateral durante o movimento de ida do cantilever.

A partir das imagens do sinal da força lateral de ida e volta, determinou-se o sinal da força lateral médio, a partir da Equação (171), para cada intervalo de força normal aplicada à superfície da amostra A de papel *kraft* monolúcido, conforme ilustra a Figura 136.

Figura 136 - Imagens de força lateral e histogramas para força normal igual a 5,16 nN aplicada à amostra A de papel monolúcido.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

As Figuras 136a e 136b referem-se, respectivamente, as imagens do sinal de força lateral obtidas durante o movimento de ida e volta do cantilever para uma força normal aplicada sobre a superfície brilho da amostra A de papel monolúcido igual a 5,16 nN, com os respectivos histogramas apresentados nas Figuras 136c e 136d.

No histograma apresentado na Figura 136c, tem-se o valor médio do sinal da força lateral igual a  $(-110,9 \pm 1,7)$  mV e a mediana igual a  $(-114,5 \pm 1,7)$  mV, enquanto na Figura 136d, tem-se o valor médio igual a  $(-223,13 \pm 0,98)$  mV e a mediana igual a  $(-223,41 \pm 0,98)$  mV.

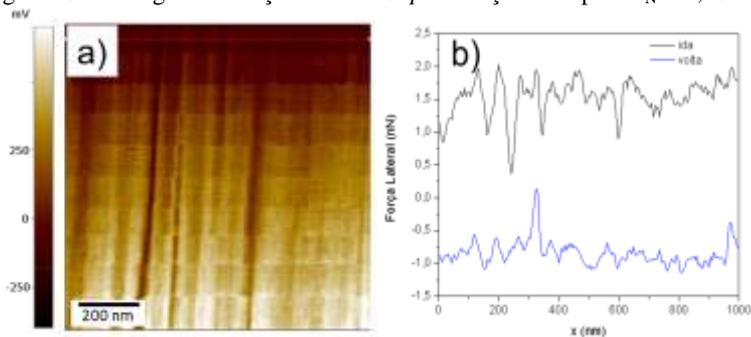
Comparando as Figuras 136a e 136c, observa-se uma contribuição da topografia e das forças intermoleculares na força lateral, através dos contrastes mais claros e escuros presentes numa mesma região das imagens, para cada intensidade de força normal aplicada à superfície.

Na Figura 136d tem-se representada a subtração das Figuras 136a e 136c, onde após dividir os dados por dois, obteve-se o histograma apresentado na Figura 136f, resultando no valor médio igual a  $(56,13 \pm 0,79)$  mV e mediana igual a  $(55,88 \pm 0,79)$  mV.

Analisando os histogramas apresentados nas Figuras 136b e 136d, observa-se uma assimetria no sinal da força lateral, caracterizado através da diferença entre o valor médio e a mediana, onde possivelmente tem-se uma contribuição da força normal, devido ao desalinhamento vertical da ponteira, na força lateral associada ao travamento mecânico e as forças intermoleculares ocorridas entre a ponteira de Si do AFM e as microfibrilas e microfibrilas de celulose.

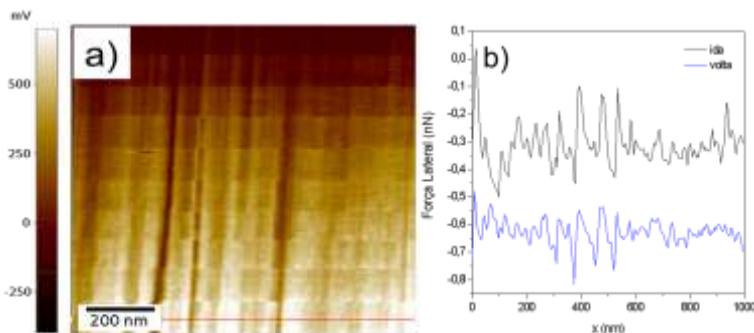
Para verificar a contribuição da força normal na torção da ponteira do AFM, nas Figuras 137 e 138 tem-se respectivamente representado os *loops* de força lateral para o valor mínimo e máximo da força normal aplicado à superfície brilho da amostra A de papel *kraft* monolúcido.

Figura 137 - Imagem de força lateral e *loop* de força lateral para  $F_N = 5,16$  nN.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 138 - Imagem de força lateral e *loop* para  $F_N = 27,93$  nN.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Nas Figuras 137a e 138a encontram-se representadas as imagens do sinal da força lateral obtidas durante o movimento de ida do cantilever, onde os respectivos *loops* de força lateral encontram-se representados através das Figuras 137b e 138b. As linhas em vermelho correspondem às intensidades de força normal aplicada à superfície da amostra A de papel *kraft* monolúcido respectivamente iguais a 5,16 nN e 27,93 nN.

Nas Figuras 137b e 138b, as linhas em cores preta e azul referem-se, respectivamente, aos valores da força lateral obtidos durante o movimento de ida e volta do cantilever, onde determinou-se através das mesmas a intensidade da força lateral e a diferença entre as medianas.

Ao aplicar uma força normal igual a 5,16 nN, conforme a Figura 137b, obteve-se uma força lateral igual a  $(0,158 \pm 0,016)$  nN e a diferença entre as medianas da força lateral igual a 0,306 nN. Para uma força normal igual a 27,93 nN, como apresentado na Figura 138b, tem-se a força lateral igual a  $(1,19 \pm 0,11)$  nN e a diferença entre as medianas igual a 2,09 nN. O fato de ocorrer um aumento da diferença entre as medianas com a força normal aplicada, tem-se a indicação da ocorrência de um desalinhamento vertical da varredura da ponteira do AFM em relação à força normal à superfície. Neste caso, a força normal pode ocasionar um torque adicional à ponteira do cantilever, provocando, desta forma, a identificação de intensidade de força lateral muito maiores que o valor médio, bem como no aumento da diferença entre as medianas.

Nas Tabelas 48 e 49 tem-se representado os resultados da força lateral em função da força normal aplicada através da ponteira nas superfícies brilho e fosco da amostra A de papel *kraft* monolúcido.

Tabela 48 – Força lateral em função da força normal para a face brilho da amostra A de papel monolúcido.

$F_{Nbrilho}(nN)$	$F_{Lbrilho}(nN)$
$5,16 \pm 0,25$	$0,158 \pm 0,016$
$7,69 \pm 0,25$	$0,286 \pm 0,028$
$10,22 \pm 0,26$	$0,455 \pm 0,044$
$12,75 \pm 0,27$	$0,605 \pm 0,058$
$15,28 \pm 0,28$	$0,715 \pm 0,069$
$17,81 \pm 0,29$	$0,803 \pm 0,077$
$20,34 \pm 0,30$	$0,877 \pm 0,085$
$22,87 \pm 0,32$	$0,979 \pm 0,094$
$25,40 \pm 0,33$	$1,06 \pm 0,10$
$27,93 \pm 0,35$	$1,19 \pm 0,11$

Fonte: Elaborado pelo próprio autor

Tabela 49 – Força lateral em função da força normal para a face fosco da amostra A de papel monolúcido.

$F_{Nfosco}(nN)$	$F_{Lfosco}(nN)$
$6,54 \pm 0,38$	$0,242 \pm 0,029$
$9,07 \pm 0,38$	$0,321 \pm 0,039$
$11,60 \pm 0,39$	$0,397 \pm 0,047$
$14,13 \pm 0,39$	$0,481 \pm 0,057$
$16,66 \pm 0,40$	$0,563 \pm 0,067$
$19,19 \pm 0,41$	$0,632 \pm 0,075$
$21,72 \pm 0,42$	$0,671 \pm 0,081$
$24,25 \pm 0,43$	$0,733 \pm 0,088$
$26,78 \pm 0,44$	$0,740 \pm 0,092$
$29,31 \pm 0,45$	$0,85 \pm 0,10$

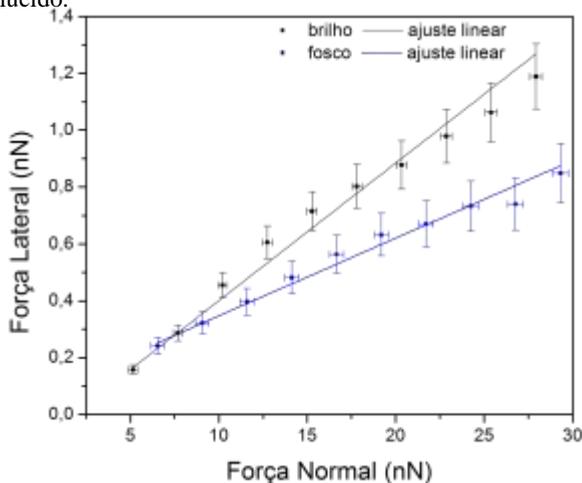
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Através dos resultados apresentados nas Tabelas 48 e 49, observa-se um aumento da força lateral à medida que aplica-se uma força normal com maior intensidade sobre as faces brilho e fosco da amostra A de papel *kraft* monolúcido.

Para determinar o coeficiente de atrito entre a ponteira de Si do AFM e as superfícies brilho e fosco da amostra A de papel monolúcido,

plotou-se o diagrama da força lateral em função da força normal a partir dos dados apresentados nas Tabelas 48 e 49, conforme apresentado na Figura 139.

Figura 139 - Relação entre a força lateral e normal para a amostra A de papel *kraft* monolúcido.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Na Figura 139, os pontos experimentais em cor preta e azul referem-se, respectivamente, às medidas de força lateral em função da força normal para as faces brilho e fosco da amostra A de papel *kraft* monolúcido, onde as linhas contínuas representam o ajuste realizado através de uma função afim. Através do coeficiente angular da reta ajustada aos pontos experimentais, obteve-se o coeficiente de atrito entre a ponteira de Si do AFM e as faces brilho e fosco da amostra A de papel *kraft* monolúcido, respectivamente iguais a  $(0,0484 \pm 0,0024)$  e  $(0,0273 \pm 0,0026)$ .

Nas Tabelas 50 e 51 tem-se representado os dados experimentais da força lateral e a força normal para as faces brilho e fosco da amostra de papel *kraft* monolúcido F.

Tabela 50 – Força lateral em função da força normal para a face brilho da amostra F de papel monolúcido.

$F_{Nbrilho}(nN)$	$F_{Lbrilho}(nN)$
$4,93 \pm 0,23$	$0,213 \pm 0,021$
$7,46 \pm 0,23$	$0,288 \pm 0,028$
$9,99 \pm 0,24$	$0,373 \pm 0,036$
$12,52 \pm 0,25$	$0,491 \pm 0,047$
$15,05 \pm 0,26$	$0,615 \pm 0,059$
$17,58 \pm 0,27$	$0,701 \pm 0,068$
$20,11 \pm 0,28$	$0,815 \pm 0,079$
$22,64 \pm 0,30$	$0,872 \pm 0,084$
$25,17 \pm 0,32$	$0,966 \pm 0,093$
$27,70 \pm 0,33$	$1,009 \pm 0,097$

Fonte: Elaborado pelo próprio autor

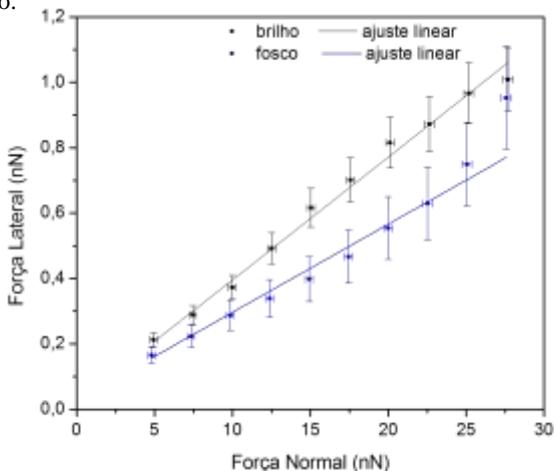
Tabela 51 – Força lateral em função da força normal para a face fosco da amostra F de papel monolúcido.

$F_{Nfosco}(nN)$	$F_{Lfosco}(nN)$
$4,81 \pm 0,22$	$0,165 \pm 0,024$
$7,34 \pm 0,23$	$0,223 \pm 0,034$
$9,87 \pm 0,23$	$0,287 \pm 0,046$
$12,4 \pm 0,24$	$0,339 \pm 0,057$
$14,93 \pm 0,25$	$0,398 \pm 0,069$
$17,46 \pm 0,26$	$0,466 \pm 0,081$
$19,99 \pm 0,28$	$0,554 \pm 0,096$
$22,52 \pm 0,29$	$0,63 \pm 0,11$
$25,05 \pm 0,31$	$0,75 \pm 0,13$
$27,58 \pm 0,33$	$0,95 \pm 0,16$

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Através dos resultados apresentados nas Tabelas 50 e 51, observa-se um aumento da força lateral à medida que aplica-se uma força normal com maior intensidade sobre as faces brilho e fosco da amostra F de papel *kraft* monolúcido. Para determinar o coeficiente de atrito entre a ponteira de Si do AFM e as superfícies brilho e fosco da amostra F de papel monolúcido, plotou-se o diagrama da força lateral em função da força normal a partir dos dados apresentados nas Tabelas 50 e 51, conforme apresentado na Figura 140.

Figura 140 - Relação entre a força lateral e normal para a amostra F de papel monolúcido.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Na Figura 140, os pontos experimentais em cor preta e azul referem-se, respectivamente, às medidas de força lateral em função da força normal para as faces brilho e fosco da amostra F de papel *kraft* monolúcido, onde as linhas contínuas representam o ajuste realizado através de uma função afim. Através do coeficiente angular da reta ajustada aos pontos experimentais, obteve-se o coeficiente de atrito entre a ponteira de Si do AFM e as faces brilho e fosco da amostra F de papel monolúcido, respectivamente iguais a  $(0,0376 \pm 0,0023)$  e  $(0,0270 \pm 0,0030)$ .

Nas Tabelas 52 e 53 tem-se representado os dados experimentais da força lateral e a força normal para as faces brilho e fosco da amostra de papel *kraft* monolúcido G.

Tabela 52 – Força lateral em função da força normal para a face brilho da amostra G de papel monolúcido.

$F_{Nbrilho}$ (nN)	$F_{Lbrilho}$ (nN)
$6,32 \pm 0,36$	$0,183 \pm 0,018$
$8,85 \pm 0,36$	$0,244 \pm 0,024$
$11,38 \pm 0,37$	$0,307 \pm 0,030$
$13,91 \pm 0,37$	$0,361 \pm 0,035$
$16,44 \pm 0,38$	$0,442 \pm 0,043$
$18,97 \pm 0,39$	$0,526 \pm 0,051$
$21,5 \pm 0,40$	$0,623 \pm 0,060$
$24,03 \pm 0,41$	$0,702 \pm 0,068$
$26,56 \pm 0,42$	$0,798 \pm 0,077$
$29,09 \pm 0,43$	$0,874 \pm 0,084$

Fonte: Elaborado pelo próprio autor

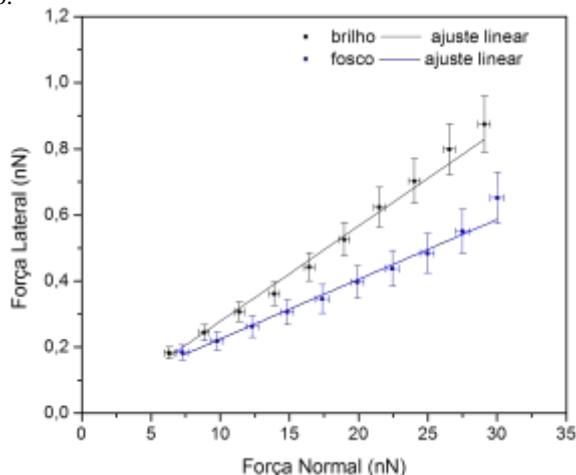
Tabela 53 – Força lateral em função da força normal para a face fosco da amostra G de papel monolúcido.

$F_{Nfosco}$ (nN)	$F_{Lfosco}$ (nN)
$4,81 \pm 0,22$	$0,184 \pm 0,023$
$7,34 \pm 0,23$	$0,219 \pm 0,027$
$9,87 \pm 0,23$	$0,262 \pm 0,038$
$12,4 \pm 0,24$	$0,306 \pm 0,057$
$14,93 \pm 0,25$	$0,346 \pm 0,043$
$17,46 \pm 0,26$	$0,400 \pm 0,049$
$19,99 \pm 0,28$	$0,437 \pm 0,054$
$22,52 \pm 0,29$	$0,484 \pm 0,060$
$25,05 \pm 0,31$	$0,550 \pm 0,067$
$27,58 \pm 0,33$	$0,652 \pm 0,077$

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Através dos resultados apresentados nas Tabelas 52 e 53, observa-se um aumento da força lateral à medida que aplica-se uma força normal com maior intensidade sobre as faces brilho e fosco da amostra G de papel *kraft* monolúcido. Para determinar o coeficiente de atrito entre a ponteira de Si do AFM e as superfícies brilho e fosco da amostra G de papel *kraft* monolúcido, plotou-se o diagrama da força lateral em função da força normal a partir dos dados apresentados nas Tabelas 52 e 53, conforme apresentado na Figura 141.

Figura 141 - Relação entre a força lateral e normal para a amostra G de papel monolúcido.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Na Figura 141, os pontos experimentais em cor preta e azul referem-se, respectivamente, às medidas de força lateral em função da força normal para as faces brilho e fosco da amostra G de papel *kraft* monolúcido, onde as linhas contínuas representam o ajuste realizado através de uma função afim. Através do coeficiente angular da reta ajustada aos pontos experimentais, obteve-se o coeficiente de atrito entre a ponta de Si do AFM e as faces brilho e fosco da amostra G de papel monolúcido, respectivamente iguais a  $(0,0288 \pm 0,0019)$  e  $(0,0181 \pm 0,0019)$ .

Comparando os resultados apresentados nas Figuras 139 a 141, percebe-se que para uma faixa próxima de força normal aplicada às faces brilho e fosco das amostras de papel monolúcido A, F e G, obtém-se uma intensidade da força lateral da face brilho superior à fosca, bem como o coeficiente de atrito entre a ponta de Si do AFM e as superfícies das respectivas amostras.

Uma vez observado um comportamento aproximadamente linear entre a força lateral e a normal, para as faces brilho e fosco das amostras A, F e G de papel *kraft* monolúcido, foram utilizados dois limites diferentes de força normal para cada face da amostra J, sendo de  $(6,06 \pm 0,49)$  nN a  $(15,06 \pm 0,49)$  nN para a face fosco e de  $(5,94 \pm 0,32)$  nN a  $(28,71 \pm 0,40)$  nN para a face brilho, com a finalidade de verificar a constância deste comportamento.

Nas Tabelas 54 e 55 tem-se representado os dados experimentais da força lateral e a força normal para as faces brilho e fosco da amostra J de papel monolúcido.

Tabela 54 – Força lateral em função da força normal para a face brilho da amostra J de papel *kraft* monolúcido.

$F_{N\text{brilho}}(\text{nN})$	$F_{L\text{brilho}}(\text{nN})$
$6,06 \pm 0,49$	$0,0748 \pm 0,0077$
$7,06 \pm 0,49$	$0,0953 \pm 0,0096$
$8,06 \pm 0,49$	$0,106 \pm 0,011$
$9,06 \pm 0,49$	$0,119 \pm 0,012$
$10,06 \pm 0,49$	$0,143 \pm 0,014$
$11,06 \pm 0,49$	$0,174 \pm 0,017$
$12,06 \pm 0,49$	$0,194 \pm 0,019$
$13,06 \pm 0,49$	$0,208 \pm 0,021$
$14,06 \pm 0,49$	$0,225 \pm 0,022$
$15,06 \pm 0,49$	$0,261 \pm 0,026$

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 55 – Força lateral em função da força normal para a face fosco da amostra J de papel monolúcido.

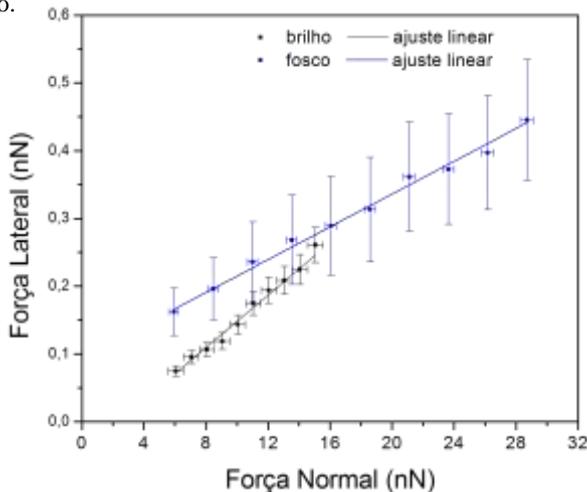
$F_{N\text{fosco}}(\text{nN})$	$F_{L\text{fosco}}(\text{nN})$
$5,94 \pm 0,32$	$0,184 \pm 0,023$
$8,47 \pm 0,32$	$0,219 \pm 0,027$
$11,00 \pm 0,33$	$0,262 \pm 0,038$
$13,53 \pm 0,33$	$0,306 \pm 0,057$
$16,06 \pm 0,34$	$0,346 \pm 0,043$
$18,59 \pm 0,35$	$0,400 \pm 0,049$
$21,12 \pm 0,36$	$0,437 \pm 0,054$
$23,65 \pm 0,37$	$0,484 \pm 0,060$
$26,18 \pm 0,39$	$0,550 \pm 0,067$
$28,71 \pm 0,40$	$0,652 \pm 0,077$

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Através dos resultados apresentados nas Tabelas 54 e 55, observa-se um aumento da força lateral à medida que aplica-se uma força normal com maior intensidade sobre as faces brilho e fosco da amostra J de papel *kraft* monolúcido. Para determinar o coeficiente de atrito entre a ponteira de Si do AFM e as superfícies brilho e fosco da amostra J de papel monolúcido, plotou-se o diagrama da força lateral em

função da força normal a partir dos dados apresentados nas Tabelas 54 e 55, conforme apresentado na Figura 142.

Figura 142 - Relação entre a força lateral e normal para a amostra J de papel monolúcido.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Na Figura 142, os pontos experimentais em cor preta e azul referem-se, respectivamente, às medidas de força lateral em função da força normal para as faces brilho e fosco da amostra J de papel monolúcido, onde as linhas contínuas representam o ajuste realizado através de uma função afim. Através do coeficiente angular da reta ajustada aos pontos experimentais, obteve-se o coeficiente de atrito entre a ponteira de Si do AFM e as faces brilho e fosco da amostra J de papel monolúcido, respectivamente iguais a  $(0,0196 \pm 0,0067)$  e  $(0,0121 \pm 0,0027)$ .

A partir dos resultados experimentais apresentados nas Figuras 139 a 142, avaliou-se se há diferença significativa para o conjunto de pares de dados experimentais referentes às medidas dos coeficientes de atrito em escala nanométrica entre as faces brilho e fosco das amostras de papel monolúcido e a ponteira de Si do AFM, a partir do teste estatístico  $t_s$  pareado, em um nível de significância igual a 95%, conforme a Tabela 56.

Tabela 56 - Análise da diferença estatística entre os coeficientes de atrito em escala nanométrica para as faces brilho e fosco das amostras de papel *kraft* monolúcido, com nível de significância igual a 95%.

$\mu$	$\bar{d}$	$\overline{s_d}$	$t_s$
$\mu_{brilho}/\mu_{fosco}$	0,01237	0,00302	4,10

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

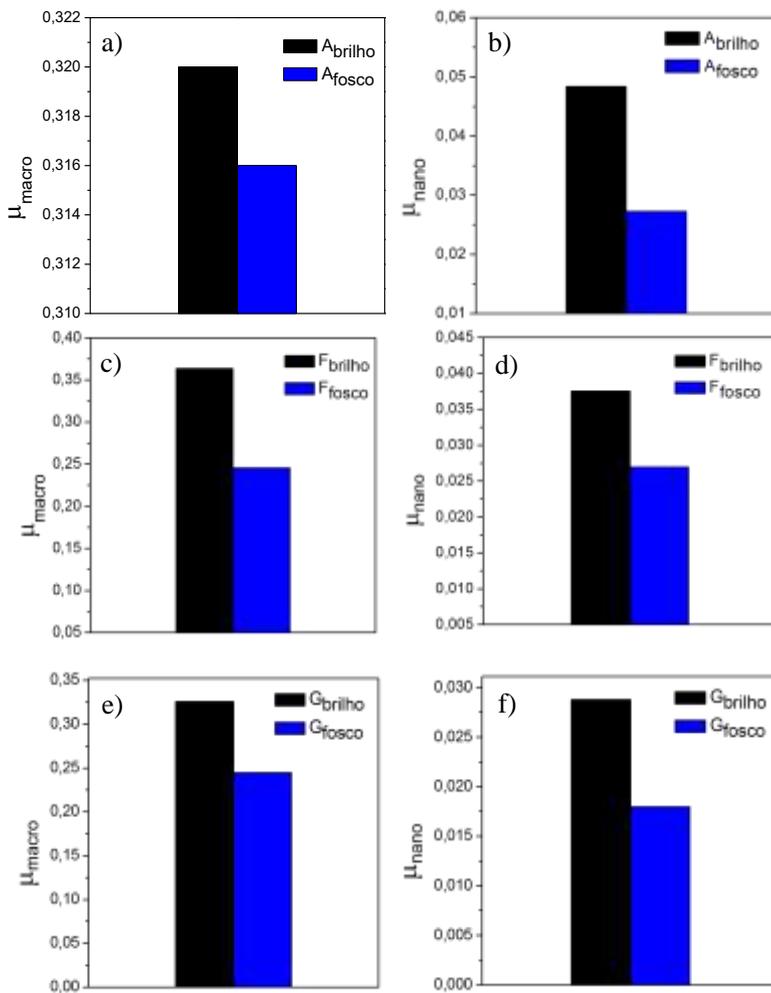
Comparando-se o valor do teste  $t_s$  pertencente à Tabela 56, com o valor de  $t_{s\text{critico}} = 2,353$  (BARROS NETO, 2001, p. 393), para  $n_{par} = 4$  e 95% de significância, observa-se que o coeficiente de atrito medido em escala nanométrica apresenta diferença significativa entre as faces fosco e brilho das amostras de papel monolúcido A, F, G e J.

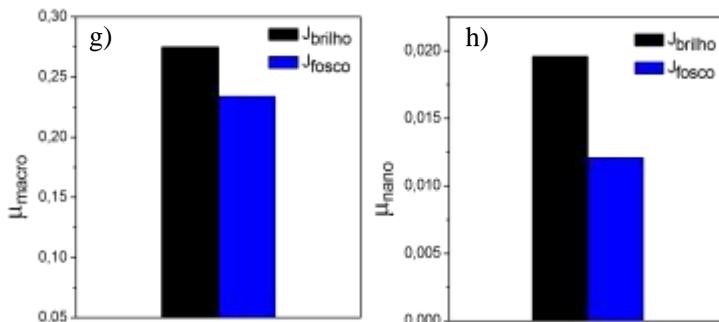
Para a faixa de força normal aplicada às superfícies das amostras de papel monolúcido A, F, G e J, observou-se que a relação entre a força lateral e a força normal pode-se estabelecer através da Lei de Amonton modificada, determinando, desta forma, o coeficiente de atrito nanométrico entre a ponteira de Si do AFM e as faces brilho e fosco. De acordo com os trabalhos desenvolvidos por Huang, Li e Kulachenko (2009) e Bogdanovic, Tiberg e Rutland (2001), esta relação linear entre a força lateral e a força normal encontra-se associada à ocorrência de múltiplos contatos entre as superfícies das amostras de papel monolúcido e a ponteira do AFM.

Em relação às medidas dos coeficientes de atrito nanométrico determinados, deve-se destacar que as varreduras em linha de 1  $\mu\text{m}$  realizaram-se sobre a superfície das fibras existentes nas amostras de papel *kraft* monolúcido, não havendo, portanto, a contribuição do travamento mecânico entre a ponteira do AFM e a lateral destas estruturas. Os resultados obtidos devido à interação da ponteira de Si do AFM e a superfície das fibras encontram-se na faixa dos obtidos por Bogdanovic, Tiberg e Rutland (2001) na determinação do atrito entre celulose e sílica metilada, bem como na ordem de grandeza nos resultados apresentados por Li, Rojas e Hinestroza (2012) nas medidas do coeficiente de atrito entre a ponteira de Si e uma superfície modelo de celulose realizadas no ar.

Na Figura 143 tem-se representada a comparação qualitativa dos resultados obtidos macroscopicamente no atrito entre papéis com os determinados entre a ponteira de silício do AFM e as brilho e fosco de papel monolúcido.

Figura 143 - Comparação entre os coeficientes de atrito em macro e nano escala.





Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

As Figuras 143a, 143c, 143e e 143g referem-se às medidas do coeficiente de atrito medidos macroscopicamente entre as faces brilho/brilho e fosco/fosco no sentido longitudinal das amostras de papel *kraft* monolúcido A, F, G e J. Nas Figuras 143b, 143d, 143f e 143g têm-se representadas as medidas, realizadas com o AFM, do coeficiente de atrito nanoscópico entre a ponteira de Si e as superfícies brilho e fosco das mesmas amostras utilizadas nos experimentos realizados com o plano inclinado.

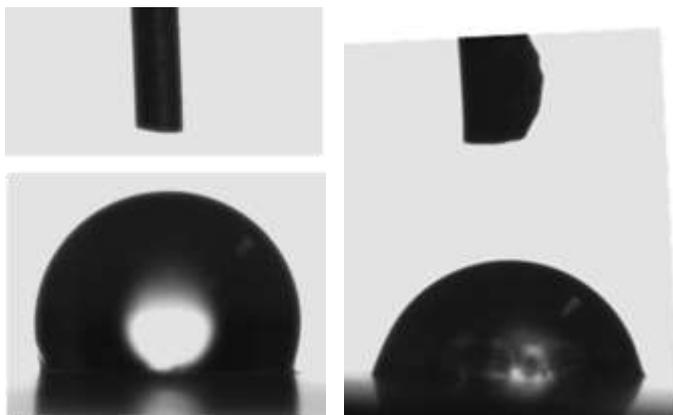
A partir dos resultados obtidos na Figura 143, observou-se que tanto em escala macroscópica, quanto em escala nanoscópica o coeficiente de atrito para a face brilho apresenta-se superior ao da face fosco nas amostras de papel *kraft* monolúcido.

Para explicar o porquê da superfície com maior brilho, isto é, mais lisa, oferecer maior coeficiente de atrito em nível macroscópico e nanoscópico, foram realizados ensaios preliminares referentes à energia de superfície e ao módulo de Young nas faces brilho e fosco das amostras A, F, G e J de papel monolúcido, na perspectiva de indicar quais as possíveis causas deste fenômeno.

#### 4.2.5.1 Medidas de energia livre de superfície

As imagens das gotas dos líquidos padrões água, formamida e diiodometano sobre as superfícies do papel monolúcido foram coletadas numa taxa de 5 imagens por segundo, conforme ilustrado na Figura 144.

Figura 144 – Contato entre água, formamida e diiodometano com a superfícies brilho da amostra J de papel monolúcido.



(a)

(b)



(c)

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Nas Figuras 144a, 144b e 144c tem-se representado, respectivamente, o contato dos líquidos água, formamida e diiodometano sobre a superfície brilho da amostra J de papel monolúcido onde, segundo Yasumura (2012), considerou-se que o ângulo de contato mais estável para se realizar a medida ocorre quando a

interferência da energia cinética da gota não é significativa, quando se inicia a absorção.

Através da Figura 144a, observa-se nitidamente que devido ao fato da molécula de água apresentar característica altamente polar, tem-se um contato minimizado com a superfície brilho da amostra J de papel monolúcido, ocorrendo forças adesivas predominantemente repulsivas de interação, com um ângulo de contato superior a  $90^\circ$ .

Em relação ao contato da formamida, a qual apresenta um grau de polaridade intermediário entre a água e o diiodometano, com a superfície da amostra J de papel monolúcido, conforme ilustra a 144b, observa-se um maior espalhamento, reduzindo, desta forma, o ângulo de contato para valores inferiores a  $90^\circ$ .

Na Figura 144c, a gota de diiodometano apresenta-se com um grau de espalhamento maior, quando comparado às Figuras 144a e 144b. Este fato encontra-se relacionado ao elevado grau apolar do diiodometano em relação aos demais líquidos, provocando, desta forma, uma maior força adesiva atrativa com a superfície do papel, caracterizando-a como parcialmente hidrofílica a este líquido.

A partir da Figura 144 determinaram-se as medidas referentes aos valores médios do ângulo de contato entre os líquidos padrões água, formamida e diiodometano com as superfícies brilho e fosco das amostras de papel monolúcido, as quais encontram-se representadas na Tabela 57.

Tabela 57 - Medidas dos ângulos de contato para as amostras de papel monolúcido.

Amostras	Líquidos		
	Água	Formamida	Diiodometano
A <sub>brilho</sub>	(117,60 ± 0,95)°	(61,1 ± 2,9)°	(54,0 ± 1,1)°
A <sub>fosco</sub>	(88,5 ± 9,3)°	(70,0 ± 4,2)°	(58,1 ± 2,2)°
B <sub>brilho</sub>	(101,2 ± 2,1)°	(47,9 ± 3,4)°	(51,0 ± 1,4)°
B <sub>fosco</sub>	(95,8 ± 3,0)°	(49,1 ± 2,7)°	(50,8 ± 3,2)°
C <sub>brilho</sub>	(114,3 ± 0,4)°	(64,1 ± 4,3)°	(53,13 ± 1,4)°
C <sub>fosco</sub>	(103,2 ± 2,6)°	(61,76 ± 2,5)°	(48,78 ± 1,1)°
E <sub>brilho</sub>	(115,42 ± 0,50)°	(65,2 ± 2,8)°	(52,90 ± 0,70)°
E <sub>fosco</sub>	(103,5 ± 1,5)°	(55,8 ± 3,3)°	(48,6 ± 1,4)°
F <sub>brilho</sub>	(105,8 ± 8,1)°	(72,9 ± 3,2)°	(52,8 ± 1,2)°
F <sub>fosco</sub>	(67,5 ± 7,5)°	(46,7 ± 9,1)°	(64,4 ± 1,5)°
G <sub>brilho</sub>	(111,1 ± 3,8)°	(60,8 ± 4,0)°	(57,4 ± 1,6)°
G <sub>fosco</sub>	(60 ± 10)°	(48,3 ± 4,5)°	(56,1 ± 2,9)°
I <sub>brilho</sub>	(112,06 ± 1,5)°	(55,7 ± 2,1)°	(55,0 ± 1,0)°
I <sub>fosco</sub>	(68 ± 11)°	(43,1 ± 3,0)°	(55,63 ± 0,60)°
J <sub>brilho</sub>	(115,4 ± 1,4)°	(81,70 ± 0,75)°	(58,2 ± 1,8)°
J <sub>fosco</sub>	(79,2 ± 9,2)°	(59,9 ± 3,0)°	(51,5 ± 1,8)°

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A partir dos dados pertencentes à Tabela 57, observa-se que a face brilho das amostras de papel monolúcido apresenta-se com um ângulo de contato para a água maior que 90°, caracterizando-a desta forma como hidrofóbica, sendo este fato relacionado ao efeito proporcionado do cilindro monolúcido na superfície do papel em determinar o brilho à superfície, provocando um achatamento nas estruturas de celulose, conforme observado nas imagens de topografia obtidas com o AFM e também devido ao processo de colagem superficial. Neste caso, devido à presença da camada de amido sobre a superfície do papel, tem-se uma maior ligação entre as fibras através do preenchimento de poros e espaços vazios, resultando numa maior resistência mecânica superficial e à penetração da água. (VERHOEFF; HART; GALLAY, 1963). No trabalho desenvolvido por Yasumura (2012), os valores obtidos do ângulo de contato medido com os três líquidos padrões para amostra de papel digital encontram-se semelhantes aos obtidos para a face brilho neste trabalho, sendo que os valores elevados nas incertezas das medidas encontram-se associados à dificuldade do ensaio experimental.

Em função dos ângulos de contato apresentados na Tabela 57, determinaram-se as energias de superfície referentes às componentes polar e dispersivo para as faces brilho e fosco das amostras de papel monolúcido, obtidas a partir da teoria OWRK, encontram-se representadas na Tabela 58.

Tabela 58 - Energias de superfície das faces brilho e fosco das amostras de papel monolúcido.

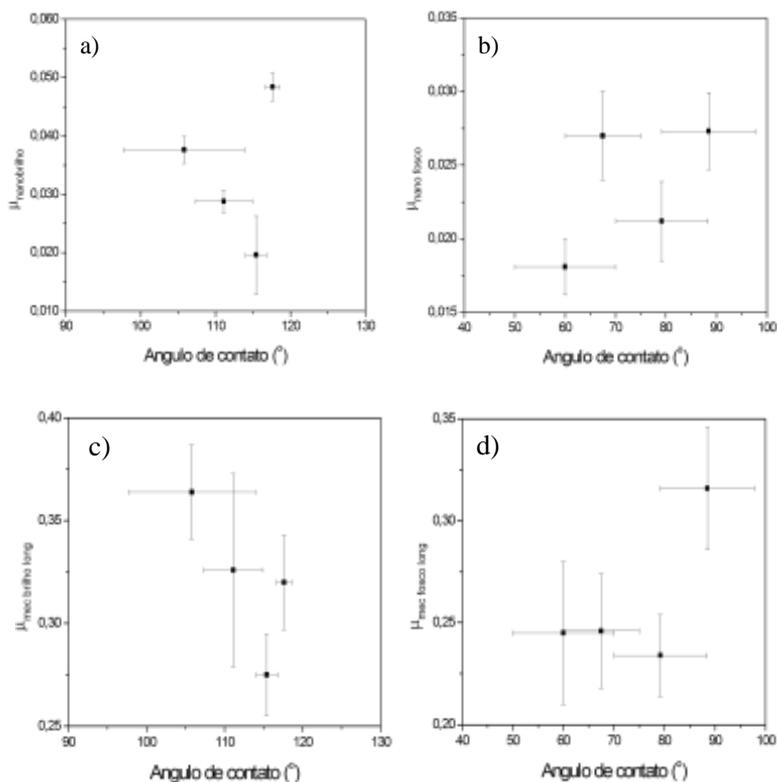
<b>Amostras</b>	$\gamma_S^P$ (mN/m)	$\gamma_S^D$ (mN/m)	$\gamma_S$ (mN/m)	$\gamma_S^P/\gamma_S$ (%)
A <sub>brilho</sub>	6,00 ± 0,051	54,71 ± 0,57	60,72 ± 0,58	9,9%
A <sub>fosco</sub>	2,94 ± 0,42	28,0 ± 1,1	30,9 ± 1,2	9,5%
B <sub>brilho</sub>	0,90 ± 0,10	34,59 ± 0,70	35,49 ± 0,71	2,5%
B <sub>fosco</sub>	2,47 ± 0,14	36,71 ± 1,6	39,2 ± 1,6	6,3%
C <sub>brilho</sub>	0,010 ± 0,019	35,64 ± 0,69	35,65 ± 0,69	0,0%
C <sub>fosco</sub>	0,27 ± 0,13	36,59 ± 0,53	36,86 ± 0,55	0,7%
E <sub>brilho</sub>	0,050 ± 0,029	35,68 ± 0,33	35,72 ± 0,33	0,1%
E <sub>fosco</sub>	0,56 ± 0,076	37,64 ± 0,67	38,19 ± 0,68	0,1%
F <sub>brilho</sub>	0,10 ± 0,29	32,78 ± 0,75	32,88 ± 0,81	34,2%
F <sub>fosco</sub>	13,76 ± 0,41	26,53 ± 0,58	40,29 ± 0,71	0,3%
G <sub>brilho</sub>	0,19 ± 0,20	30,81 ± 0,83	31,00 ± 0,86	0,6%
G <sub>fosco</sub>	10,94 ± 0,36	30,6 ± 1,4	41,5 ± 1,5	26,3%
I <sub>brilho</sub>	0,22 ± 0,080	36,09 ± 0,51	36,31 ± 0,51	0,6%
I <sub>fosco</sub>	11,66 ± 0,44	31,44 ± 0,31	43,1 ± 0,53	27,1%
J <sub>brilho</sub>	0,270 ± 0,076	30,88 ± 0,93	31,15 ± 0,93	0,9%
J <sub>fosco</sub>	3,27 ± 0,39	33,38 ± 0,90	36,65 ± 0,98	8,9%

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 58, observa-se que a componente polar da energia de superfície é a menos predominante em ambas as faces das amostras de papel monolúcido, reforçando a característica hidrofóbica da superfície, apresentando menor aderência à água, sendo este resultado também obtido por Fellers, Backstrom e Htum (2003).

Para verificar uma possível correlação entre os coeficientes de atrito, obtidos em escalas nanoscópica e macroscópica para as faces brilho e fosco das amostras A, F, G e J, com a molhabilidade, ângulo de contato com a água, tem-se representados os respectivos diagramas na Figura 145.

Figura 145 – Influência da molhabilidade nos coeficientes de atrito em nano e macroescala.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Nas Figuras 145a e 145b, tem-se representados, respectivamente, o comportamento do coeficiente de atrito medido entre a ponteira de Si do AFM e as superfícies brilho e fosco das amostras A, F, G e J em função do ângulo de contato com a água. Os diagramas apresentados nas Figuras 145c e 145d referem-se, respectivamente, aos coeficientes de atrito medidos no sentido longitudinal de contato entre as faces brilho-brilho e fosco-fosco em função do ângulo de contato com a água das mesmas amostras.

Comparando-se os diagramas apresentados na Figura 145, observa-se um comportamento semelhante do coeficiente de atrito medido em escalas nanoscópica e macroscópica em relação ao ângulo de contato com a água. Nas Figuras 145a e 145c observa-se uma tendência

de decréscimo do coeficiente de atrito em relação ao ângulo de contato aproximadamente linear.

A partir do resultado apresentado na Figura 145a, sugere-se a existência da influência da molhabilidade no atrito entre a ponteira de Si do AFM e a superfície brilho das amostras de papel *kraft* monolúcido A, F, G e J. Como estas medidas realizaram-se no ar, existe a possibilidade do efeito da capilaridade no atrito, devido à condensação de vapor de água sobre a superfície das fibras, sendo este efeito minimizado através do aumento da hidrofobicidade da superfície das amostras. Deve-se considerar que estes resultados se encontram dependentes da velocidade de varredura da ponteira do AFM, a qual provoca um aumento logarítmico na intensidade da força de atrito. (PRIOLI et al., 2003).

De acordo com os diagramas apresentados nas Figuras 145c e 145d, não se observou uma correlação entre o coeficiente de atrito e o ângulo de contato para as medidas realizadas em escala nano e macroscópica para a face fosco das amostras de papel *kraft* monolúcido.

As medidas referentes aos valores médios do ângulo de contato e a energia de superfície entre os líquidos padrões água, formamida e diiodometano com as superfícies brilho e fosco das amostras de papel apergaminhado encontram-se representadas nas Tabelas 59 e 60.

Tabela 59 - Medidas do ângulo de contato para as amostras de papel *kraft* apergaminhado.

Amostras	Líquidos		
	Água	Formamida	Diiodometano
L <sub>brilho</sub>	(69,1 ± 8,0) <sup>o</sup>	(49,3 ± 3,9) <sup>o</sup>	(56,2 ± 1,2) <sup>o</sup>
L <sub>fosco</sub>	(122,8 ± 1,8) <sup>o</sup>	(85,4 ± 2,2) <sup>o</sup>	(52,8 ± 1,2) <sup>o</sup>
M <sub>brilho</sub>	(85,3 ± 7,2) <sup>o</sup>	(44,7 ± 3,7) <sup>o</sup>	(50,90 ± 0,86) <sup>o</sup>
M <sub>fosco</sub>	(126,2 ± 3,7) <sup>o</sup>	(101,2 ± 1,5) <sup>o</sup>	(57,8 ± 2,1) <sup>o</sup>
N <sub>brilho</sub>	(87 ± 14) <sup>o</sup>	(46,8 ± 6,0) <sup>o</sup>	(50,8 ± 1,8) <sup>o</sup>
N <sub>fosco</sub>	(116,1 ± 4,3) <sup>o</sup>	(78,1 ± 7,4) <sup>o</sup>	(60,6 ± 4,7) <sup>o</sup>
O <sub>brilho</sub>	(105,28 ± 2,3) <sup>o</sup>	(64,7 ± 6,1) <sup>o</sup>	(55,38 ± 0,82) <sup>o</sup>
O <sub>fosco</sub>	(86 ± 14) <sup>o</sup>	(51,3 ± 3,5) <sup>o</sup>	(34,2 ± 2,3) <sup>o</sup>
P <sub>brilho</sub>	(71 ± 11) <sup>o</sup>	(70,9 ± 1,8) <sup>o</sup>	(57,80 ± 0,90) <sup>o</sup>
P <sub>fosco</sub>	(121,2 ± 2,1) <sup>o</sup>	(69 ± 11) <sup>o</sup>	(55,6 ± 1,6) <sup>o</sup>

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 60 - Energias de superfície das faces brilho e fosco das amostras de papel *kraft* apergaminhado.

Amostras	$\gamma_S^P$ (mN/m)	$\gamma_S^D$ (mN/m)	$\gamma_S$ (mN/m)	$\gamma_S^P/\gamma_S$ (%)
L <sub>brilho</sub>	9,95 ± 0,31	30,85 ± 0,90	40,80 ± 0,95	24,4%
L <sub>fosco</sub>	1,72 ± 0,10	33,21 ± 0,62	34,93 ± 0,63	4,9%
M <sub>brilho</sub>	5,33 ± 0,32	35,92 ± 0,43	41,25 ± 0,53	12,9%
M <sub>fosco</sub>	2,84 ± 0,21	28,4 ± 1,1	31,2 ± 1,1	9,1%
N <sub>brilho</sub>	4,53 ± 0,61	35,85 ± 0,86	40,4 ± 1,1	11,2%
N <sub>fosco</sub>	0,12 ± 0,23	29,7 ± 2,4	29,9 ± 2,4	0,4%
O <sub>brilho</sub>	0,30 ± 0,12	33,2 ± 0,41	33,50 ± 0,43	0,9%
O <sub>fosco</sub>	1,79 ± 0,63	42,7 ± 1,1	44,4 ± 1,2	4,0%
P <sub>brilho</sub>	6,35 ± 0,45	26,92 ± 0,46	33,27 ± 0,64	19,1%
P <sub>fosco</sub>	0,41 ± 0,11	34,47 ± 0,82	34,88 ± 0,83	1,2%

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Conforme os resultados apresentados nas Tabelas 59 e 60, observa-se um mesmo comportamento das amostras de papel apergaminhado em relação às amostras de papel monolúcido, onde a componente polar da energia de superfície encontra-se menor em ambas as faces, caracterizando as superfícies como hidrofóbicas, apresentando uma menor aderência à água (FELLERS, BACKSTROM e HTUM, 2003).

A partir dos resultados experimentais apresentados nas Tabelas 58 e 60, foi avaliado se há diferença significativa para o conjunto de pares de dados experimentais referentes às medidas da energia total livre de superfície, para as faces brilho e fosco das amostras de papel monolúcido e apergaminhado, a partir do teste estatístico  $t_s$  pareado, em um nível de significância igual a 95%, conforme a Tabela 61.

Tabela 61 - Análise da diferença estatística entre as medidas, da energia livre de superfície para as faces brilho e fosco das amostras de papel *kraft* monolúcido e apergaminhado, com nível de significância igual a 95%.

$\gamma_S$ brilho/ $\gamma_S$ fosco (mN/m)	$\bar{d}$	$\bar{s}_d$	$t_s$
Monolúcido	1,0	4,52	0,22
Apergaminhado	2,77	4,06	0,68

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Comparando-se os valores do teste  $t_s$  pertencentes à Tabela 61, com os valores de  $t_{crítico} = 1,895$ , para  $n_{par} = 8$ ,  $t_{crítico} = 2,132$  (BARROS NETO, 2001, p. 393), para  $n_{par} = 5$  e 95% de significância, observa-se que a energia livre de superfície para as faces brilho e fosco das amostras de papel monolúcido e apergaminhado não apresentam diferença significativa, sendo este resultado corroborado por Fellers, Backstrom e Htum (2003).

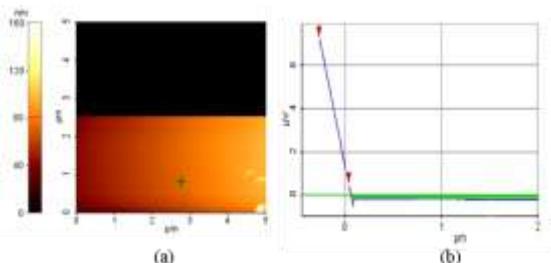
A partir dos resultados apresentados através da Figura 145 e da Tabela 61, observou-se que o fato da face brilho apresentar maior coeficiente de atrito em nível macro e nanoscópico em relação à face fosca das amostras de papel monolúcido A, F, G e J não se encontra associado ao comportamento do coeficiente de atrito em função do ângulo de contato com a água e a energia livre total de superfície.

#### 4.2.5.2 Medidas do módulo de elasticidade

Para determinar o módulo de Young das superfícies brilho e fosco das amostras de papel monolúcido foram realizados dois ensaios com as ponteiros Fespw e Tesp, fabricante Bruker, com as constantes elásticas respectivamente iguais a 2,8 (N/m) e 42 (N/m). (BRUKER, 2014a, 2014b).

Para determinar o raio de curvatura da extremidade da ponteira dos cantilevers, foi utilizada uma amostra padrão de GaN, com o módulo de Young e coeficiente de Poisson respectivamente iguais a 150 GPa e  $(0,23 \pm 0,06)$  (MORKOÇ, 2008, p. 15), onde nas Figuras 146 e 147 tem-se representado, respectivamente, as imagens da topografia e o diagrama da força normal em função do deslocamento da cerâmica piezoelétrica para determinar as sensibilidades da interação das ponteiros Fespw e Tesp com a superfície da amostra de GaN.

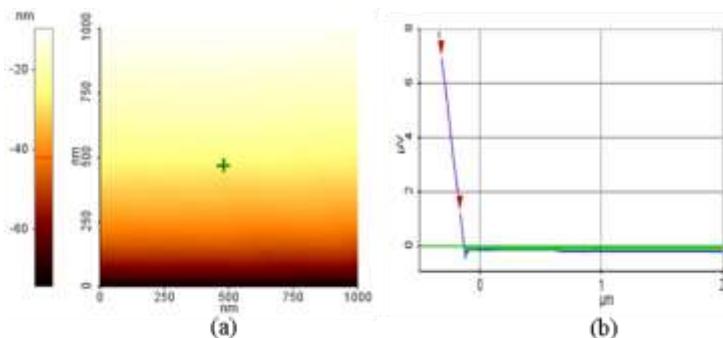
Figura 146 - Calibração da sensibilidade para a amostra GaN com a ponteira Fespw.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Na Figura 146a tem-se indicado, através do ponto verde, onde realizou-se o processo de aproximação e afastamento da ponteira Fespw do AFM sobre a superfície da amostra padrão de GaN, com varredura igual a  $5\ \mu\text{m}$ , resultando no diagrama da força normal em função do deslocamento da cerâmica piezoelétrica, conforme ilustra a Figura 154b. Selecionando a região linear compreendida entre as setas em vermelho da Figura 146b, através do coeficiente angular da reta, obteve-se a medida da sensibilidade para a superfície da amostra padrão de GaN igual a  $(21,8422 \pm 0,0084)\ \text{V/m}$ .

Figura 147 - Calibração da sensibilidade para a amostra GaN com a ponteira TESP.

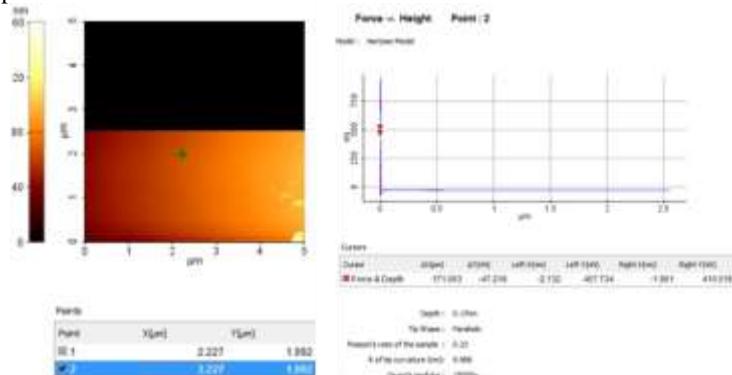


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Na Figura 147a tem-se representada a imagem de topografia com  $1\ \mu\text{m}$  de varredura, onde encontra-se indicado através do ponto verde a posição onde realizou-se o processo de aproximação e afastamento da ponteira Tesp sobre a superfície da amostra de GaN, resultando no diagrama da força normal em função do deslocamento da cerâmica piezoelétrica, conforme ilustra a Figura 147b. Aplicando-se um ajuste de uma função afim na região entre as setas em vermelho da Figura 147b, obtém-se uma sensibilidade igual a  $(37,0360 \pm 0,0052)\ \text{V/m}$ .

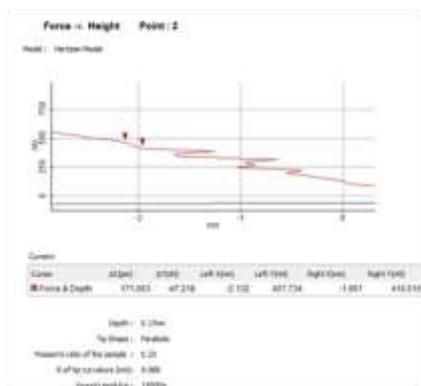
A partir das medidas das sensibilidade do sistema ponteira e amostra padrão, determinou-se o raio de curvatura da ponteira dos cantilevers Fespw e Tesp, a partir do modelo hertziano e assumindo-se a geometria de curvatura da extremidade da ponteira do AFM parabólica, conforme ilustram as Figuras 148 e 149.

Figura 148- Determinação do raio da extremidade da ponteira do cantilever Fespw.



(a)

(b)



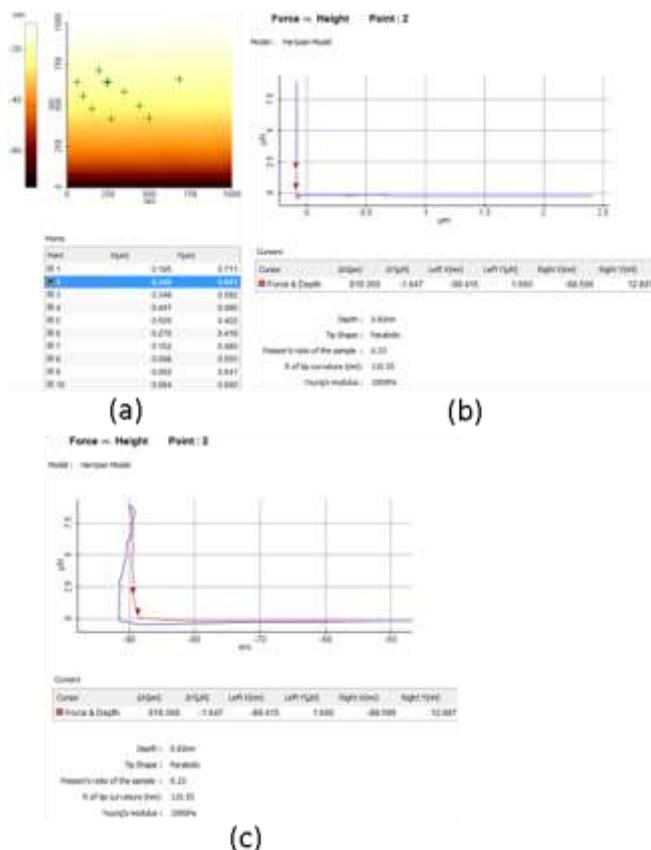
(c)

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Na Figura 148a tem-se representado o ponto de indentação sobre a superfície da amostra de GaN, enquanto na Figura 148b encontra-se a curva de força, carga e descarga, em função da profundidade de penetração. A partir da Figura 148b, observa-se que as curvas de carga e descarga se encontram sobrepostas, caracterizando o regime elástico de interação entre a ponteira Fespw e a superfície da amostra de GaN, podendo-se aplicar o modelo de Hertz na determinação do raio da extremidade da ponteira. Na Figura 148c tem-se a ampliação da Figura 148b, onde a curva de força de descarga da curva de indentação apresenta-se com uma oscilação, dificultando a determinação do raio da

extremidade da ponteira. A partir do valor do módulo de Young como referência, foi selecionada a região, para o intervalo da profundidade de penetração de  $-2,132$  nm a  $-1,961$  nm, indicado através das setas em vermelho, onde obteve-se o raio da extremidade da ponteira do *cantilever* Fespw igual a  $(9,988 \pm 0,001)$ nm. A partir das medidas de indentação realizadas com a ponteira Fespw com a amostra padrão GaN, obteve-se um raio da extremidade da ponteira do *cantilever* Fespw igual a  $(11,20 \pm 0,88)$ nm, estando este valor de acordo com a faixa especificada pelo fabricante Bruker (2014a).

Figura 149 - Determinação do raio da extremidade da ponteira do *cantilever* Tesp.



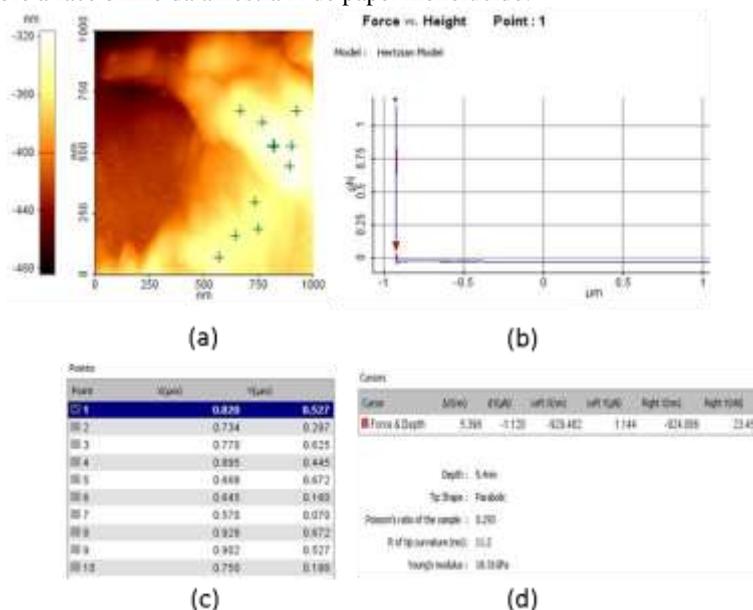
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Na Figura 149a tem-se destacado o ponto 2 de indentação sobre a superfície da amostra de GaN, enquanto na Figura 149b encontra-se a curva de força, carga e descarga, em função da profundidade de penetração. A partir da Figura 149b, observou-se que as curvas de carga e descarga se encontram sobrepostas, assim como obtido para o cantilever Fespw, caracterizando o regime elástico de interação entre a ponteira e a superfície da amostra de GaN, podendo-se aplicar neste caso o modelo de Hertz na determinação do raio da extremidade da ponteira. Na Figura 149c tem-se a ampliação da Figura 149b, onde a curva de força de descarga da curva de indentação apresenta-se com uma oscilação e afastamento das curvas de carga e descarga, onde este fato encontra-se associado ao processo de histerese entre o instante em que a ponteira exerce uma força sobre a superfície e o retorno da mesma à posição inicial, dificultando, desta forma, a determinação do raio da extremidade da ponteira. Em função do módulo de Young como referência, foi selecionada a região para o intervalo da profundidade de penetração de  $-89,415 \text{ nm}$  a  $-88,596 \text{ nm}$ , indicado através das setas em vermelho, onde obteve-se o raio da extremidade da ponteira do cantilever Tesp igual a  $(110,55 \pm 0,01) \text{ nm}$ . A partir das medições de indentação realizadas com a ponteira Tesp com a amostra padrão GaN, obteve-se um raio médio da extremidade da ponteira igual a  $(112,1 \pm 8,6) \text{ nm}$ . Observa-se que esta medida se encontra muito superior à faixa especificada pelo fabricante Bruker (2014b), de  $8 \text{ nm}$  a  $12 \text{ nm}$ , podendo-se atribuir este fato a possibilidade da ponteira ter quebrado durante o processo de indentação.

Após determinar o raio da extremidade da ponteira dos cantilevers Fespw e Tesp, foi realizado o processo de indentação em 10 regiões diferentes das faces brilho e fosco das amostras de papel monolúcido, onde utilizou-se o coeficiente de Poisson, para a determinação do módulo de Young, para papéis de polpa *kraft* igual a  $(0,293 \pm 0,023)$ . (BAUM, BRENNAN e FLEISCHMAN, 1981, p. 8).

Na Figuras 150 a 152, tem-se representadas as imagens referentes à indentação realizada com a ponteira Fespw nas faces brilho e fosco das amostras A e J de papel monolúcido.

Figura 150 - Curva de força para indentação realizada com a ponteira Fespw sobre a face brilho da amostra A de papel monolúcido.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

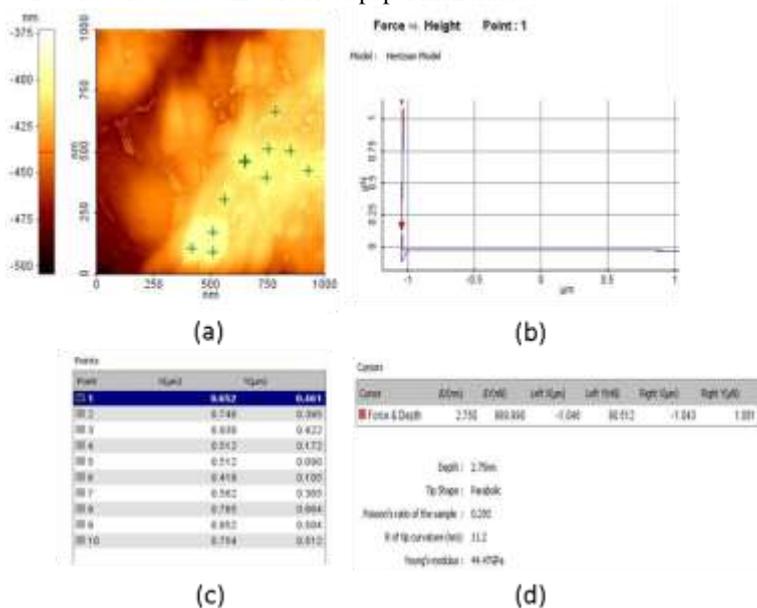
As Figuras 150a, 150b, 150c e 150d correspondem, respectivamente, aos pontos selecionados para realizar a indentação com a ponteira Fespw sobre a face brilho das amostras A de papel monolúcido, ao diagrama força em função da deformação da superfície, à posição dos dez pontos utilizados sobre a superfície para a realização da indentação e o resumo dos resultados apresentados através do método de Hertz na determinação do módulo de elasticidade.

Na Figura 150b observa-se que as curvas de aproximação e afastamento da ponteira sobre a superfície encontram-se sobrepostas, o que nos possibilita a utilização do modelo de Hertz para determinar o módulo de elasticidade.

Os dados apresentados na Figura 150d referem-se, respectivamente, a penetração na superfície de 5,4 nm, a geometria da ponteira parabólica, o raio da ponteira Fespw do AFM igual a 11,2 nm e o módulo de elasticidade igual a 18,31 GPa, determinado através do modelo de Hertz. Este resultado encontra-se na faixa de valores obtidos de nanoindentação realizados na parede celular de fibras de bambu realizados por Zou et al. (2009), em nanopapéis de celulose por

Henriksson et al. (2008) e em fibras de Pinus por Adusumalli et al. (2010).

Figura 151 - Curva de força para indentação realizada com a ponteira Fespw sobre a face fosco da amostra A de papel monolúcido.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

As Figuras 151a, 151b, 151c e 151d correspondem, respectivamente, aos pontos selecionados para realizar a indentação com a ponteira Fespw sobre a face fosco das amostras A de papel monolúcido, ao diagrama força em função da deformação da superfície, à posição dos dez pontos utilizados sobre a superfície para a realização da indentação e o resumo dos resultados apresentados através do método de Hertz na determinação do módulo de elasticidade.

Na Figura 151b observa-se que as curvas de aproximação e afastamento da ponteira sobre a superfície encontram-se sobrepostas, o que nos possibilita a utilização do modelo de Hertz para determinar o módulo de elasticidade.

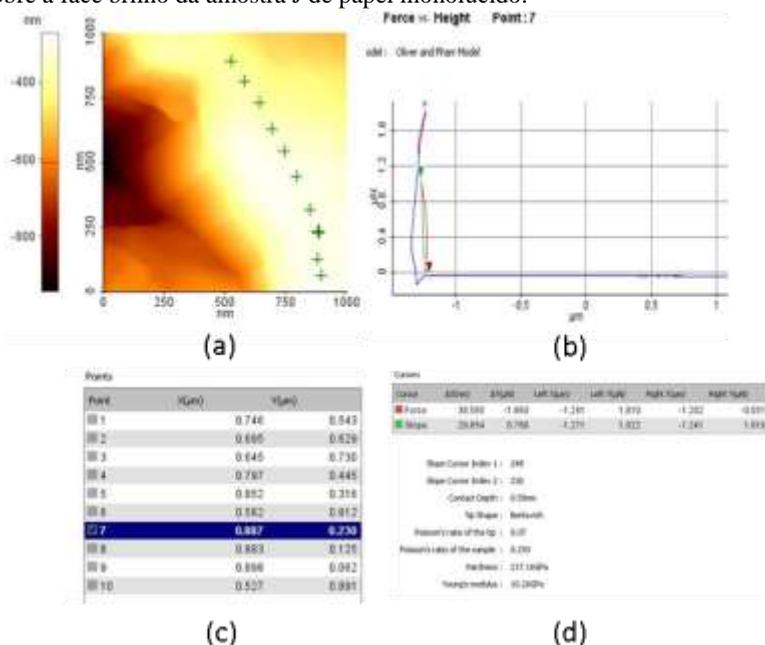
Os dados apresentados na Figura 151d referem-se, respectivamente, à penetração na superfície de 2,75 nm, a geometria da ponteira parabólica, o raio da ponteira Fespw do AFM igual a 11,2 nm e o módulo de elasticidade igual a 44,47 GPa, determinado através do

modelo de Hertz. Este resultado encontra-se na faixa de valores medidos em superfícies celulósicas por Silva (2002), sendo de 10 GPa a 40 GPa.

Para as faces brilho e fosco das amostras F, G e face fosco da amostra J obteve-se um mesmo comportamento da curva de carga e descarga em função da penetração da ponteira na superfície da amostra observada nas Figuras 150 e 151 para a amostra A de papel monolúcido.

Na Figura 152 tem-se representadas as imagens referentes à indentação realizada com a ponteira Fespw na face brilho da amostra J de papel monolúcido.

Figura 152 - Curva de força para indentação realizada com a ponteira Fespw sobre a face brilho da amostra J de papel monolúcido.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

As Figuras 152a, 152b, 152c e 152d correspondem, respectivamente, aos pontos selecionados para realizar a indentação com a ponteira Fespw sobre a face brilho da amostra J de papel monolúcido, ao diagrama força em função da deformação da superfície, à posição dos dez pontos utilizados sobre a superfície para a realização da indentação

e o resumo dos resultados apresentados através do método de Oliver-Pharr na determinação do módulo de elasticidade.

Na Figura 152b observa-se que as curvas de aproximação e afastamento da ponteira sobre a superfície não se encontram sobrepostas, onde, neste caso deve-se utilizar o modelo de Oliver-Pharr para determinar o módulo de elasticidade.

Os dados apresentados na Figura 152d referem-se, respectivamente, a penetração na superfície de 0,59 nm, o coeficiente de Poisson para ponteira de diamante,  $\gamma_p = 0,07$ , e o módulo de elasticidade,  $E_s$ , igual a 44,47 GPa, determinado através do modelo de Oliver-Pharr. Devido ao fato da ponteira utilizada ser de silício, isto é, diferente do material pré-estabelecido pelo software XEI 1.8, aplicou-se a Equação (180) para determinar o módulo de elasticidade efetivo medido através da Figura 160d,  $E_{ef}$ , resultando em 11,11 GPa, onde substituindo-se este valor e aplicando na Equação (160) os dados referentes ao silício, com o  $E_p = 190$  GPa e  $\gamma_p = 0,23$  (HSU, 2008), obtém-se o módulo de elasticidade da superfície  $E_s$  igual a 45,76 GPa. Este resultado encontra-se na faixa de valores medidos em superfícies celulósicas por Silva (2002), sendo de 10 GPa a 40 GPa.

Através dos resultados apresentados nas Figuras 150 a 152, determinou-se o módulo de Young para as faces brilho e fosco de papel monolúcido, obtidos com a ponteira Fespw, conforme apresentado na Tabela 62.

Tabela 62 - Módulo de Young obtidos com a ponteira Fespw

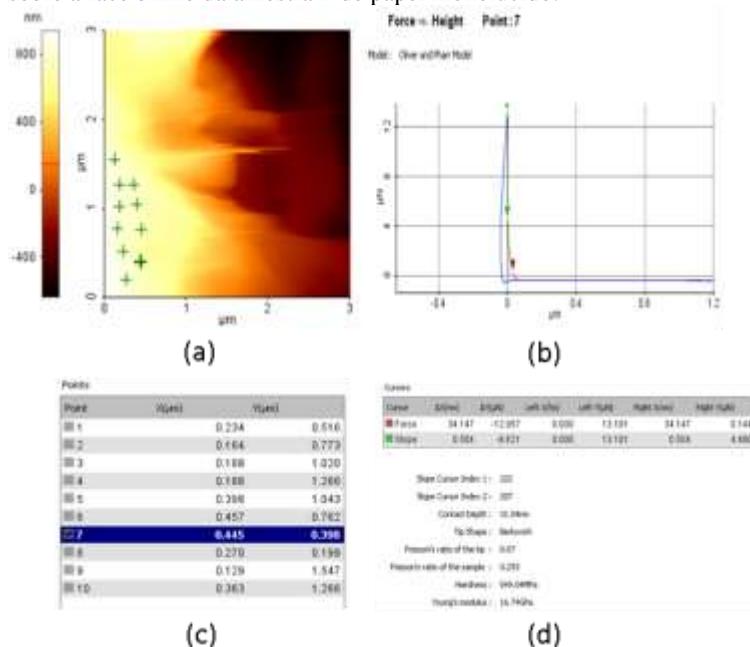
<b>Amostra</b>	<b><math>E_{brilho}(GPa)</math></b>	<b><math>E_{fosco}(GPa)</math></b>
A	$16,06 \pm 0,68$	$40,96 \pm 0,71$
F	$13,17 \pm 0,65$	$34,2 \pm 1,8$
G	$15,45 \pm 0,40$	$33,36 \pm 0,94$
J	$10,9 \pm 1,3$	$35,0 \pm 1,6$

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Através dos resultados apresentados na Tabela 63, observa-se um maior módulo de elasticidade medido através da ponteira Fespw para a face fosco em relação à face brilho das amostras de papel monolúcido.

Na Figura 153 tem-se representadas as imagens das indentações realizadas com a ponteira Tesp nas faces brilho e fosco da amostra F de papel monolúcido.

Figura 153 - Curva de força para indentação realizada com a ponteira Tesp sobre a face brilho da amostra F de papel monolúcido.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

As Figuras 153a, 153b, 153c e 153d correspondem, respectivamente, aos pontos selecionados para realizar a indentação com a ponteira Tesp sobre a face brilho da amostra F de papel monolúcido, ao diagrama força em função da deformação da superfície, a posição dos dez pontos utilizados sobre a superfície para a realização da indentação e o resumo dos resultados apresentados através do método de Oliver-Pharr na determinação do módulo de elasticidade.

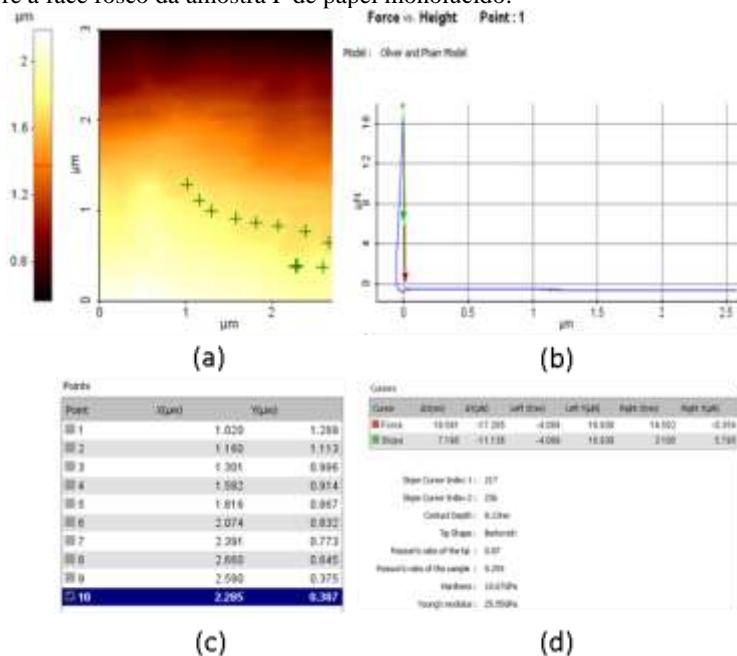
Na Figura 153b observa-se que as curvas de aproximação e afastamento da ponteira sobre a superfície não se encontram sobrepostas, onde, neste caso deve-se utilizar o modelo de Oliver-Pharr para determinar o módulo de elasticidade.

Os dados apresentados na Figura 153d referem-se, respectivamente, a penetração na superfície de 31,04 nm, o coeficiente de Poisson para ponteira de diamante,  $\gamma_p = 0,07$  e o módulo de elasticidade  $E_s$  igual a 16,74 GPa., determinado através do modelo de Oliver-Pharr. Devido ao fato da ponteira utilizada ser de silício, isto é

diferente do material pré-estabelecido pelo software XEI 1.8, aplicou-se a Equação (153) para determinar o módulo de elasticidade efetivo medido através da Figura 153d,  $E_{ef}$ , resultando em 18,31 GPa, onde substituindo-se este valor e aplicando na Equação (160) os dados referentes ao silício, com o  $E_p = 190$  GPa e  $\gamma_p = 0,23$  (HSU, 2008), obtém-se o módulo de elasticidade da superfície  $E_s$  igual a 18,42 GPa. Este resultado encontra-se na faixa de valores medidos em superfícies celulósicas por Silva (2002), sendo de 10 GPa a 40 GPa.

Na Figura 154 tem-se representadas as imagens das indentações realizadas com a ponteira Tesp na face fosco da amostra F de papel monolúcido.

Figura 154 - Curva de força para indentação realizada com a ponteira Tesp sobre a face fosco da amostra F de papel monolúcido.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

As Figuras 154a, 154b, 154c e 154d correspondem, respectivamente, aos pontos selecionados para realizar a indentação com a ponteira Tesp sobre a face fosco da amostra F de papel monolúcido, ao diagrama força em função da deformação da superfície, à posição dos

dez pontos utilizados sobre a superfície para a realização da indentação e o resumo dos resultados apresentados através do método de Oliver-Pharr na determinação do módulo de elasticidade.

Na Figura 154b observa-se que as curvas de aproximação e afastamento da ponteira sobre a superfície não se encontram sobrepostas, onde, neste caso, deve-se utilizar o modelo de Oliver-Pharr para determinar o módulo de elasticidade.

Os dados apresentados na Figura 154d referem-se, respectivamente, a penetração na superfície de 8,13 nm, o coeficiente de Poisson para ponteira de diamante,  $\gamma_p = 0,07$  e o módulo de elasticidade  $E_s$  igual a 25,55 GPa., determinado através do modelo de Oliver-Pharr. Devido ao fato da ponteira utilizada ser de silício, isto é, de diferente do material pré-estabelecido pelo software XEI 1.8, aplicou-se a Equação (180) para determinar o módulo de elasticidade efetivo medido através da Figura 154d,  $E_{ef}$ , resultando em 27,92 GPa, onde substituindo-se este valor e aplicando na Equação (160) os dados referentes ao silício, com o  $E_p = 190 \text{ GPa}$  e  $\gamma_p = 0,23$  (HSU, 2008), obtém-se o módulo de elasticidade da superfície  $E_s$  igual a 29,65 GPa. Este resultado encontra-se na faixa de valores medidos em superfícies celulósicas por Silva (2002), sendo de 10 GPa a 40 GPa.

Através das Figuras 153 e 154, observou-se que em todas as faces brilho e fosco das amostras A, G e J de papel *kraft* monolúcido não houve a sobreposição das curvas de carga e descarga em função da penetração da superfície da ponteira Tesp na superfície das amostras, sendo aplicado neste caso o modelo de Oliver-Pharr na determinação do valor médio do módulo de Young, onde os resultados encontram-se na Tabela 63.

Tabela 63 - Módulo de Young médio obtidos com a ponteira Tesp.

<b>Amostra</b>	<b><math>E_{brilho}(GPa)</math></b>	<b><math>E_{fosco}(GPa)</math></b>
A	$13,0 \pm 1,3$	$58,7 \pm 1,9$
F	$16,39 \pm 0,94$	$28,4 \pm 1,4$
G	$9,98 \pm 0,72$	$38,5 \pm 2,4$
J	$9,89 \pm 0,46$	$28,7 \pm 1,3$

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 63, observa-se que a face brilho apresenta um menor módulo de elasticidade em relação à face fosco das amostras A, F, G e J de papel monolúcido,

sendo este resultado também observado com a utilização da ponteira Fespw.

A partir dos resultados experimentais apresentados nas Tabelas 62 e 63, analisou-se se há diferença significativa para o conjunto de pares de dados experimentais referentes às medidas do módulo de Young, para as faces brilho e fosco das amostras de papel monolúcido, medidos com as ponteiros Fespw e Tesp, a partir do teste estatístico  $t_s$  pareado, em um nível de significância igual a 95%, conforme a Tabela 64.

Tabela 64 - Análise da diferença estatística entre as medidas, realizadas com as ponteiros Fespw e Tesp, do módulo de Young para as faces brilho e fosco das amostras de papel *kraft* monolúcido, com nível de significância igual a 95%.

<b>Módulo de Young (GPa)</b>	$\bar{d}$	$\overline{s_d}$	$t_s$
$E_{Fespw\ brilho}/E_{Tesp\ brilho}$	1,58	1,84	0,86
$E_{Fespw\ fosco}/E_{Tesp\ fosco}$	2,69	5,67	0,48

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Comparando-se o valor do teste  $t_s$  pertencentes à Tabela 64, com o valor de  $t_{critico} = 2,353$  (BARROS NETO, 2001, p. 393) para  $n_{par} = 4$  e 95% de significância, observa-se que o módulo de Young, medido para as faces brilho e fosco das amostras de papel monolúcido, não apresentou diferença significativa entre as medidas realizadas com as ponteiros Fespw e Tesp.

A partir dos resultados apresentados nas Tabelas 62 a 64, observou-se que a face brilho das amostras de papel monolúcido apresenta um menor módulo de Young em relação às faces fosco, independente do tipo de ponteira utilizada na indentação. Comparando estes resultados com a Equação (50), tem-se que a interação da ponteira de Si do AFM e o topo da superfície das fibras pertencentes à face brilho das amostras de papel monolúcido, resulta em uma maior área de contato em relação à face fosca. Neste sentido, para uma mesma faixa de força normal aplicada, obtém-se uma força lateral maior e, conseqüentemente, um maior coeficiente de atrito medido em nível macro e nanoscópico para a face brilho das amostras de papel *kraft* monolúcido.

#### 4.2.6 Estudo da relação das medidas de força lateral e o coeficiente de atrito nanométrico com a rugosidade média

Para analisar o comportamento das medidas de forças lateral média e rugosidade média, foram realizadas varreduras com o AFM no modo contato, respectivamente iguais a 3 $\mu\text{m}$ , 5 $\mu\text{m}$ , 10  $\mu\text{m}$ , 12  $\mu\text{m}$ , 15  $\mu\text{m}$ , 17 $\mu\text{m}$ , 20  $\mu\text{m}$ , 25  $\mu\text{m}$  e 30  $\mu\text{m}$ , com frequência de varredura igual a 0,3 Hz,  $F_{\text{set-point}} = (0,5313 \pm 0,0050)$  nN, com os valores das sensibilidade e das forças de adesão para as faces brilho e fosco apresentados na Tabela 47, onde os resultados experimentais encontram-se representados nas Tabelas 65 a 72.

Tabela 65 - Rugosidade e força lateral média para a face brilho da amostra A.

Varredura ( $\mu\text{m}$ )	$R_a$ ( $\mu\text{m}$ )	$F_L$ (pN)
3	$0,066 \pm 0,010$	$293 \pm 28$
5	$0,110 \pm 0,010$	$384 \pm 37$
10	$0,176 \pm 0,012$	$328 \pm 32$
12	$0,193 \pm 0,016$	$394 \pm 38$
15	$0,244 \pm 0,021$	$383 \pm 37$
17	$0,273 \pm 0,023$	$416 \pm 40$
20	$0,315 \pm 0,051$	$411 \pm 40$
25	$0,324 \pm 0,047$	$405 \pm 39$
30	$0,368 \pm 0,047$	$411 \pm 40$

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 66 - Rugosidade e força lateral média para a face fosco da amostra A.

Varredura ( $\mu\text{m}$ )	$R_a$ ( $\mu\text{m}$ )	$F_L$ ( $\mu\text{N}$ )
3	$0,120 \pm 0,010$	$0,256 \pm 0,025$
5	$0,301 \pm 0,027$	$0,214 \pm 0,021$
10	$0,461 \pm 0,051$	$0,543 \pm 0,053$
12	$0,571 \pm 0,098$	$0,669 \pm 0,065$
15	$0,679 \pm 0,099$	$0,845 \pm 0,082$
17	$0,828 \pm 0,089$	$1,08 \pm 0,10$
20	$1,14 \pm 0,17$	$1,08 \pm 0,10$
25	$1,419 \pm 0,12$	$1,12 \pm 0,11$
30	$1,238 \pm 0,091$	$1,30 \pm 0,12$

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 67 - Rugosidade e força lateral média para a face brilho da amostra F.

<b>Varredura (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b><math>R_a</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b><math>F_L</math> (pN)</b>
3	$0,0140 \pm 0,0012$	$433 \pm 42$
5	$0,0300 \pm 0,0072$	$368 \pm 35$
10	$0,061 \pm 0,015$	$354 \pm 34$
12	$0,085 \pm 0,040$	$271 \pm 26$
15	$0,125 \pm 0,030$	$329 \pm 32$
17	$0,129 \pm 0,016$	$288 \pm 28$
20	$0,134 \pm 0,017$	$378 \pm 36$
25	$0,171 \pm 0,015$	$336 \pm 32$
30	$0,233 \pm 0,025$	$323 \pm 31$

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 68 - Rugosidade e força lateral média para a face fosco da amostra F.

<b>Varredura</b>	<b><math>R_a</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b><math>F_L</math> (pN)</b>
3 $\mu\text{m}$	$0,125 \pm 0,011$	$340 \pm 33$
5 $\mu\text{m}$	$0,313 \pm 0,039$	$328 \pm 31$
10 $\mu\text{m}$	$0,568 \pm 0,076$	$386 \pm 37$
12 $\mu\text{m}$	$0,629 \pm 0,068$	$434 \pm 42$
15 $\mu\text{m}$	$0,735 \pm 0,089$	$527 \pm 51$
17 $\mu\text{m}$	$0,840 \pm 0,090$	$584 \pm 56$
20 $\mu\text{m}$	$0,974 \pm 0,067$	$573 \pm 55$
25 $\mu\text{m}$	$1,06 \pm 0,10$	$591 \pm 57$
30 $\mu\text{m}$	$1,28 \pm 0,14$	$631 \pm 61$

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 69 - Rugosidade e força lateral média para a face brilho da amostra G.

<b>Varredura</b>	<b><math>R_a</math> (<math>\mu</math>)</b>	<b><math>F_L</math> (pN)</b>
3 $\mu\text{m}$	$0,227 \pm 0,041$	$461 \pm 44$
5 $\mu\text{m}$	$0,548 \pm 0,096$	$626 \pm 60$
10 $\mu\text{m}$	$0,749 \pm 0,081$	$518 \pm 50$
12 $\mu\text{m}$	$0,809 \pm 0,090$	$488 \pm 47$
15 $\mu\text{m}$	$0,900 \pm 0,092$	$468 \pm 45$
17 $\mu\text{m}$	$0,928 \pm 0,051$	$466 \pm 45$
20 $\mu\text{m}$	$0,909 \pm 0,076$	$431 \pm 42$
25 $\mu\text{m}$	$0,812 \pm 0,095$	$468 \pm 45$
30 $\mu\text{m}$	$0,738 \pm 0,076$	$508 \pm 49$

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 70 - Rugosidade e força lateral média para a face fosco da amostra G.

<b>Varredura (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b><math>R_a</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b><math>F_L</math> (pN)</b>
3	$0,131 \pm 0,017$	$414 \pm 40$
5	$0,234 \pm 0,056$	$384 \pm 37$
10	$0,772 \pm 0,098$	$369 \pm 36$
12	$1,175 \pm 0,088$	$397 \pm 38$
15	$1,524 \pm 0,045$	$418 \pm 40$
17	$1,604 \pm 0,046$	$405 \pm 39$
20	$1,615 \pm 0,041$	$453 \pm 44$
25	$1,577 \pm 0,043$	$533 \pm 51$
30	$1,650 \pm 0,059$	$600 \pm 58$

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 71 - Rugosidade e força lateral média para a face brilho da amostra J.

<b>Varredura (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b><math>R_a</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b><math>F_L</math> (pN)</b>
3	$0,074 \pm 0,016$	$215 \pm 21$
5	$0,229 \pm 0,024$	$290 \pm 28$
10	$0,345 \pm 0,020$	$311 \pm 30$
12	$0,343 \pm 0,021$	$312 \pm 30$
15	$0,338 \pm 0,029$	$318 \pm 31$
17	$0,331 \pm 0,022$	$344 \pm 33$
20	$0,330 \pm 0,022$	$364 \pm 35$
25	$0,371 \pm 0,035$	$376 \pm 36$
30	$0,443 \pm 0,052$	$426 \pm 41$

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 72 - Rugosidade e força lateral média para a face fosco da amostra J.

<b>Varredura (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b><math>R_a</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b><math>F_L</math> (pN)</b>
3	$0,104 \pm 0,010$	$460 \pm 44$
5	$0,107 \pm 0,010$	$473 \pm 46$
10	$0,189 \pm 0,012$	$531 \pm 51$
12	$0,265 \pm 0,024$	$620 \pm 60$
15	$0,553 \pm 0,027$	$980 \pm 94$
17	$0,770 \pm 0,076$	$945 \pm 91$
20	$0,96 \pm 0,13$	$836 \pm 81$
25	$1,05 \pm 0,19$	$744 \pm 72$
30	$1,05 \pm 0,21$	$711 \pm 69$

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A partir dos resultados experimentais apresentados nas Tabelas 65 a 72, avaliou-se se há diferença significativa para o conjunto de pares de dados experimentais referentes às medidas da força lateral média entre as faces brilho e fosco das amostras A, F, G e J de papel monolúcido, a partir do teste estatístico  $t_s$  pareado, em um nível de significância igual a 95%, conforme a Tabela 73.

Tabela 73 - Análise da diferença estatística entre a força lateral média nas faces brilho e fosco, para o papel *kraft* monolúcido, com nível de significância igual a 95%.

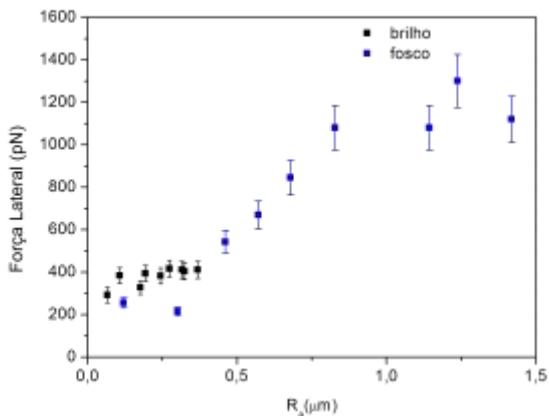
<b>Amostra</b>	$\bar{d}$	$\bar{s}_d$	$t_s$
A	409	362	3,39
F	146,2	146,1	3,00
G	51,2	104,5	1,47
J	371,6	170,7	6,53

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Analisando os dados correspondentes à Tabela 73, observou-se que para as amostras A, F e J tem-se o valor do  $t_s$  superior que  $t_{\text{crítico}} = 1,86$ , (BARROS NETO, 2001, p. 393), para  $n_{\text{par}} = 9$  e 95% de significância, o que demonstra um maior valor médio da força lateral média da face brilho em relação à fosca, para diferentes varreduras realizadas em uma mesma região das amostras de papel *kraft* monolúcido, em um nível de significância igual a 95%. Para a amostra G, mesmo observando-se que não há diferença significativa entre os resultados da força lateral medidos nas faces brilho e fosco e brilho, tem-se que o valor médio da força lateral média medido na face brilho, para diferentes varreduras, encontra-se superior ao da face fosco.

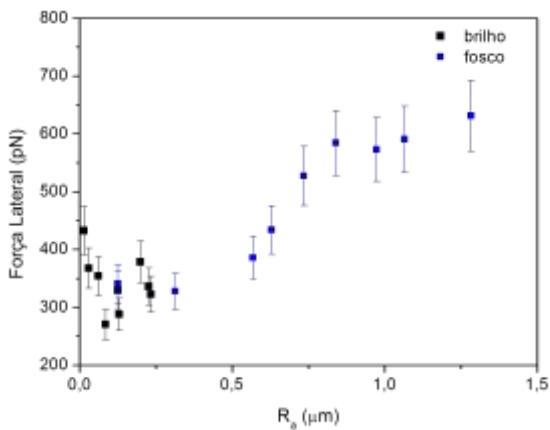
A partir dos dados apresentados nas Tabelas 65 a 72, referentes à rugosidade média e a força lateral, foram plotados os diagramas da força lateral média em função da rugosidade média,  $R_a$ , conforme apresentado nas Figuras de 155 a 158.

Figura 155 - Força lateral em função da rugosidade média para amostra A.



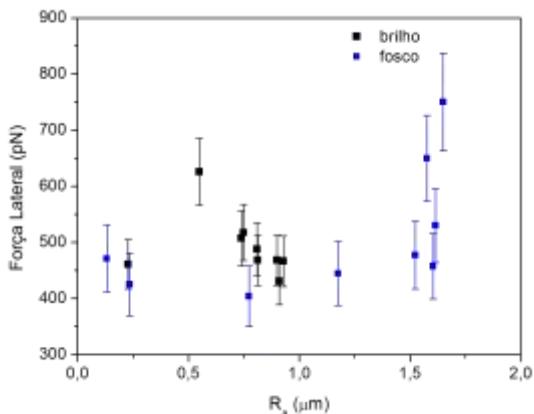
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 156 - Força lateral em função da rugosidade média para amostra F.



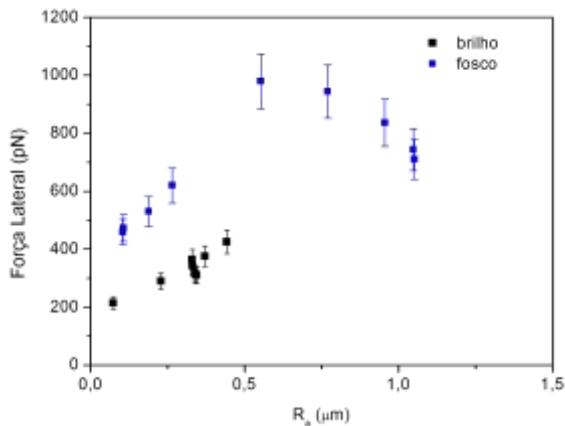
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 157- Força lateral em função da rugosidade média para amostra G.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 158 - Força lateral em função da rugosidade média para amostra J.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A partir das Figuras 155 a 158, observa-se um aumento na intensidade da força lateral com a rugosidade superficial, sendo este resultado de acordo com a hipótese proposta por Garoff (2002). Como a intensidade de força normal utilizada neste experimento é relativamente baixa, consideram-se predominantemente deformações elásticas da superfície das estruturas morfológicas das amostras de papel

monolúcido. Neste caso, tem-se um aumento na área de contato entre a ponteira do AFM e a superfície e um número maior de átomos interagindo na interface ponta amostra. (GUPTA, 2012; BHUSHAN, 2013). Foi observado na maioria das amostras, para uma mesma faixa de valores de rugosidade, que a intensidade da força lateral para a face brilho encontra-se superior à face rugosa. No caso da amostra J, o resultado apresentado pode-se atribuir à uma maior quantidade de travamentos mecânicos entre a ponteira de Si do AFM e as macrofibrilas, pertencentes à superfície fosco, influenciando significativamente no valor médio da força lateral medida em cada varredura realizada com o AFM.

A partir dos resultados apresentados na seção 4.2.4, referentes à relação entre a força lateral e normal, foi analisado o comportamento do coeficiente de atrito nanométrico e a rugosidade média obtida em cada varredura de 1  $\mu\text{m}$  realizada horizontalmente onde, na Tabela 74, tem-se representado os dados experimentais.

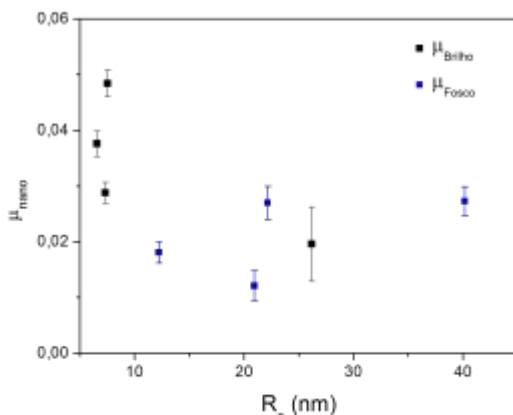
Tabela 74 - Dados experimentais da rugosidade média e do coeficiente de atrito nanométrico.

Face da amostra	$R_a$ (nm)	$\mu_{\text{nano}}$
A <sub>brilho</sub>	7,528	$0,0484 \pm 0,0024$
A <sub>fosco</sub>	40,160	$0,0273 \pm 0,0026$
F <sub>brilho</sub>	6,549	$0,0376 \pm 0,0023$
F <sub>fosco</sub>	22,156	$0,0270 \pm 0,0030$
G <sub>brilho</sub>	7,340	$0,0288 \pm 0,0019$
G <sub>fosco</sub>	12,210	$0,0181 \pm 0,0019$
J <sub>brilho</sub>	26,167	$0,0196 \pm 0,0067$
J <sub>fosco</sub>	20,940	$0,0121 \pm 0,0027$

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A partir dos resultados contidos na Tabela 74, foi analisada graficamente a possível correlação entre o coeficiente de atrito nanométrico e a rugosidade média, para as amostras A, F G e J de papel monolúcido, conforme ilustrado na Figura 159.

Figura 159 - Correlação entre o coeficiente de atrito nanométrico e rugosidade média.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

De acordo com a Figura 159, observa-se uma tendência de redução nas medidas do coeficiente de atrito em escala nanométrica em função do aumento da rugosidade média, sendo este comportamento mais estável para rugosidades inferiores a 20,9 nm. Esta correlação encontra-se relacionada ao regime de contato elástico de interação entre a ponteira do AFM e as superfícies das amostras de papel monolúcido, onde neste caso, para pequenos valores de rugosidade, possivelmente o mecanismo de atrito encontra-se relacionado ao aumento da área de contato entre a ponteira do AFM e a superfície das amostras de papel monolúcido, predominando as interações intermoleculares. (BHUSHAN, 2013). Para rugosidades acima de 20,9 nm, tem-se o efeito do travamento entre a ponteira do AFM com obstáculos de maiores alturas, provocando uma maior torção do cantilever e, conseqüentemente, um aumento mais acentuado na força lateral média, resultando em valores maiores do coeficiente de atrito para uma mesma faixa de força normal aplicada às superfícies de papel *kraf* monolúcido.

Deve-se ressaltar que os resultados apresentados nas Figuras 155 a 158 referem-se às medidas do valor absoluto da força lateral em função da rugosidade superficial, mantendo-se a força normal constante, enquanto os resultados apresentados na Figura 159 referem-se ao comportamento da taxa de variação da força lateral em relação à força normal, aplicada no topo das fibras, em função da rugosidade superficial.

## 5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Neste trabalho foi desenvolvida a análise e a caracterização em nível macroscópico de amostras de papel *kraft* monolúcido e apergaminhado, utilizados em embalagens, onde a medida do coeficiente de atrito estático foi realizada partir do método do plano inclinado, conforme a norma TAPPI (1995).

A análise macroscópica consiste no processo de caracterização das amostras, obtendo-se as medidas de aspereza Bendtsen, brilho, permeância, gramatura, espessura e densidade.

Em relação às amostras de papel *kraft* monolúcido, obteve-se uma espessura média igual a  $(89,8 \pm 1,1)\mu\text{m}$ , enquanto para as amostras de papel apergaminhado igual a  $(149,2 \pm 1,2)\mu\text{m}$ , sendo que esta diferença está associada ao processo de fabricação das mesmas, onde no papel *kraft* monolúcido utiliza-se um cilindro monolúcido, o qual reduz a espessura e proporciona um maior brilho em uma das faces do papel.

Nas amostras de papel apergaminhado, obteve-se um maior brilho para a face com maior aspereza Bendtsen e permeância. Este resultado encontra-se associado às estruturas com maior macrorrugosidade, onde a forma e geometria dos poros são fatores determinantes no fenômeno da reflexão luminosa.

Através das medidas do coeficiente de atrito estático, obtidos a partir do método do plano inclinado, observou-se que as mesmas independem do sentido de contato das amostras ser longitudinal ou transversal para as amostras de papel *kraft* monolúcido. Além disso, foi verificado que o atrito entre as faces brilho-brilho apresentou-se superior ao das faces fosco-fosco.

A superfície das amostras de papel *kraft* monolúcido foi investigada com o microscópio de força atômica. A partir das medidas com o AFM no modo contato, foi caracterizada a topografia e morfologia das estruturas celulósicas presentes nas amostras de papel *kraft* monolúcido a partir de varreduras realizadas nas faces brilho e fosco de cada amostra, respectivamente iguais a 3  $\mu\text{m}$ , 5  $\mu\text{m}$ , 10  $\mu\text{m}$ , 12  $\mu\text{m}$ , 15  $\mu\text{m}$ , 17  $\mu\text{m}$ , 20  $\mu\text{m}$ , 25  $\mu\text{m}$  e 30  $\mu\text{m}$  para as amostras A, F, G e J. Nestas medidas, as principais estruturas observadas na superfície foram as fibras de eucalipto, macrofibrilas e microfibrilas de celulose, onde a partir da relação entre a altura e a largura destas estruturas, sugere-se que as fibras de tamanho macroscópico são deformadas durante o processo de fabricação, enquanto as macrofibrilas e

microfibrilas encontram-se embutidas, dificultando sua observação completa com o AFM.

Através das medidas da rugosidade média realizadas com o AFM, foi observada que o processo de calandragem exercido pelo cilindro monolúcido na face brilho das amostras de papel *kraft* monolúcido, provocou a redução da rugosidade média desta face em relação à fosca. ,

Ao utilizar o AFM no modo contato, foi possível identificar e medir estruturas morfológicas de fibras, macrofibrilas e microfibrilas de celulose, para varreduras iguais a 25  $\mu\text{m}$  e 3  $\mu\text{m}$ . Através das imagens de topografia, foi possível identificar fibras de eucalipto, com largura média igual a  $(14,89 \pm 0,11)$   $\mu\text{m}$ . As larguras obtidas das macrofibrilas de celulose variaram de  $(414,9 \pm 6,7)\text{nm}$  a  $(544 \pm 13)\text{nm}$ , enquanto para as microfibrilas de celulose a largura e altura média foram, respectivamente, iguais a  $(48,2 \pm 2,0)\text{nm}$  e  $(5,10 \pm 0,52)\text{nm}$

A partir das medidas de força lateral realizadas com o AFM, na superfície das amostras de papel *kraft* monolúcido, foram identificadas duas formas de contribuição das fibras e fibrilas de celulose no atrito. A primeira refere-se ao travamento mecânico da ponteira do AFM com a lateral das fibras e macrofibrilas, ocorrendo um extenso contato na lateral destas estruturas. A segunda, de origem intermolecular foi observada nos pontos de contato no topo das macrofibrilas e microfibrilas de celulose. A taxa entre a força lateral, influenciada pelo travamento, e a força normal aplicada pela ponteira do AFM durante a varredura foi de aproximadamente 0,30, sendo este valor equivalente ao coeficiente de atrito medido em experimentos entre fibras. Nas macrofibrilas e microfibrilas de celulose, a relação entre a força lateral e a força normal foi aproximadamente igual a 0,1, onde este resultado encontra-se próximo do coeficiente de atrito medido entre celulose e silício.

No estudo referente à influência da orientação das fibras e macrofibrilas de celulose na força lateral, foi observado que a interação da ponteira do AFM com a lateral da fibra com maior inclinação, resultou no aumento da intensidade do valor médio da força lateral. Este resultado encontra-se relacionado com o fato de ocorrer um maior travamento mecânico entre a ponteira e a lateral da fibra com maior inclinação, promovendo uma maior torção do cantilever e, conseqüentemente, um aumento na intensidade da força lateral. Para as macrofibrilas, com gradientes locais topográficos próximos, foi observado que quanto maior o ângulo de inclinação em relação à direção de varredura do cantilever, maior é a contribuição do travamento

mecânico na intensidade da força lateral medido na lateral destas fibrilas.

Para a faixa de força normal aplicada às superfícies brilho e fosco das amostras de papel *kraft* monolúcido analisadas, observou-se que a relação entre a força lateral e a força normal ocorre através da Lei de Amonton modificada, onde esta relação linear entre a força lateral e a força normal encontra-se associada à ocorrência de múltiplos contatos entre as superfícies das amostras de papel *kraft* monolúcido e a ponteira do AFM. Através dos resultados da relação entre a força normal e lateral em escala nanométrica, foi observado que tanto em escala macroscópica, quanto em escala nanoscópica, o coeficiente de atrito para a face brilho apresenta-se superior ao da face fosco nas amostras de papel *kraft* monolúcido.

Através das medidas da energia de superfície pode-se observar que a componente polar é a menos predominante em ambas as faces das amostras de papel monolúcido, caracterizando as superfícies como hidrofóbicas, apresentando menor aderência à água. Foi observada uma relação decrescente do coeficiente de atrito, macroscópico e nanoscópico, com a molhabilidade para as faces brilho das amostras de papel *kraft* monolúcido. Este resultado encontra-se relacionado ao fato das medidas serem realizadas em condições ambiente, onde existe a possibilidade do efeito da capilaridade no atrito. Tal capilaridade surge da condensação de vapor de água sobre a superfície das fibras, sendo este efeito minimizado através do aumento da hidrofobicidade da superfície das amostras. Ao comparar a energia total de superfície das faces brilho e fosco, não foi observada diferença significativa entre as mesmas onde, desta forma, possivelmente a energia livre de superfície não encontra-se relacionada com o fato da face brilho apresentar maior coeficiente de atrito em nível macro e nanoscópico em relação à face fosca das amostras de papel monolúcido.

A partir dos ensaios experimentais na determinação do módulo de elasticidade, foi observado que a face brilho das amostras de papel *kraft* monolúcido apresenta um menor valor em relação às faces fosco, independente do tipo de ponteira utilizada no processo de nanoindentação. Desta forma, a interação entre a ponteira de Si do AFM e o topo da superfície das fibras pertencentes à face brilho das amostras de papel *kraft* monolúcido, resulta numa maior área de contato em relação à face fosca. Neste sentido, para uma mesma faixa de força normal aplicada, foi obtida uma força lateral maior e, consequentemente, um maior coeficiente de atrito medido em nível

macro e nanoscópico para a face brilho das amostras de papel *kraft* monolúcido.

Ao analisar o comportamento da força lateral e a rugosidade superficial, foi observado um aumento da intensidade da força lateral para valores maiores de rugosidade superficial, confirmando a hipótese proposta por Garoff (2002). Devido às intensidades de força normal utilizadas neste experimento serem relativamente baixas, consideram-se predominantemente deformações elásticas da superfície das estruturas morfológicas das amostras de papel *kraft* monolúcido. Neste caso, tem-se um aumento na área de contato entre a ponteira do AFM e a superfície e um número maior de átomos interagindo na interface ponta amostra.

No estudo da relação entre o coeficiente de atrito nanoscópico e a rugosidade superficial, foi identificada uma tendência de redução nas medidas do coeficiente de atrito em escala nanométrica com o aumento da rugosidade média, sendo este comportamento mais estável para rugosidades inferiores a 20,9 nm. Esta correlação encontra-se relacionada ao regime de contato elástico da interação entre a ponteira do AFM e as superfícies das amostras de papel monolúcido onde, neste caso, para pequenos valores de rugosidade, possivelmente o mecanismo de atrito encontra-se relacionado ao aumento da área de contato entre a ponteira do AFM e a superfície das amostras de papel monolúcido, predominando as interações intermoleculares. (BHUSHAN, 2013). Para rugosidades acima de 20,9 nm, tem-se o efeito do travamento entre a ponteira do AFM com obstáculos de maiores alturas, provocando uma maior torção do cantilever e, conseqüentemente, um aumento mais acentuado na força lateral média, resultando em valores maiores do coeficiente de atrito para uma mesma faixa de força normal aplicada às superfícies de papel *kraft* monolúcido.

De acordo com as medidas do módulo de elasticidade e da correlação do coeficiente de atrito em nível nanoscópico com a rugosidade média superficial, foi observado que o tratamento realizado com o cilindro monolúcido na face brilho do papel *kraft* monolúcido, resultou em menor módulo de elasticidade em relação à outra face. Desta forma, sugere-se que para controlar o coeficiente de atrito, a nível industrial, deve-se variar o módulo de elasticidade das faces das amostras de papel *kraft* monolúcido através de processos físicos realizados durante o processo de fabricação, tais como o refino, a secagem e o acabamento em cilindros monolúcido.

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, apresentam-se algumas sugestões para estudos futuros:

- ✓ Verificar a influência do teor de umidade em papéis nas medidas de força lateral;
- ✓ Analisar qualitativamente, através de modelagem matemática, a interação da ponteira do AFM e as estruturas celulósicas;
- ✓ Realizar experimentos na determinação do módulo de elasticidade e energia de superfície em diferentes tipos de papéis;
- ✓ Desenvolver uma metodologia, através de diferentes modificações no processo industrial de fabricação referentes ao refino, secagem e acabamento monolúcido para estabelecer um padrão de qualidade na obtenção do coeficiente de atrito em papéis de embalagens;
- ✓ Realizar um estudo da influência do revestimento em papéis no fenômeno do atrito.



## REFERÊNCIAS

ADUSUMALLI, Ramesh-Babu et al. Nanoindentation of single pulp fibre cell walls. **Journal of Materials Science**. New York, p. 2558-2563. maio 2010.

ALAVA, Mikko; NISKANEN, Kaarlo. The physics of paper. **Reports on Progress in Physics**, Bristol, v. 69, n. 3, p.669-723. fev. 2006.

ALMEIDA, Clara Muniz da Silva de. **Caracterização de defeitos mecânicos por nanoindentação no InP**. 2009. 132 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-graduação em Física, Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

ÁLVAREZ-ASENCIO, Rubén et al. Tribological Properties Mapping: Local Variation in Friction Coefficient and Adhesion. **Tribology Letters**. New York, p. 387-395. jun. 2013.

ASHCROFT, Neil W.; MERMIN, N. David. **Solid state physics**. Fort Worth: Saunders College, 1976.

BARROS NETO, Benício de; SCARMINIO, Ieda Spacino; BRUNS, Roy Edward. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 2. ed. Campinas: Editora da Unicamp, 2001.

BASTIDAS, J et al. Chemical force microscopy of cellulosic fibers. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 62, n. 4, p.369-378. dez. 2005.

BAUM, G. A.; HABEGER, C. C.; FLEISCHMAN, E. H. **Measurement of the orthotropic elastic constants of paper**. Appleton: The Institute of Paper Chemistry, 1981. 26 p.

BEHARY, Nimeshwaree; PERWUELZ, Anne. Atomic Force Microscope: For Investing Surface Treatment of Textile Fibers. In: BELLITTO, Victor (Ed.). **ATOMIC FORCE MICROSCOPY – IMAGING, MEASURING AND MANIPULATING SURFACES AT THE ATOMIC SCALE**. Rijeka: Intech, 2012. Cap. 11. p. 231-256.

BHUSHAN, Bharat. Nanoscale tribophysics and tribomechanics. **Wear**. Lausanne, p. 465-492. abr. 1999.

\_\_\_\_\_. **Introduction to Tribology. 2 ed.** New York: Wiley, 2013. 721 p.

BIERMANN, Christopher J.. **Handbook of pulping and papermaking.** 2. ed. Corvallis: Elsevier, 1996.

BOGDANOVIC, G.; TIBERG, F.; RUTLAND, M. W.. Sliding Friction between Cellulose and Silica Surfaces. **Langmuir**. Washington, p. 5911-5916. maio 2001.

BRAUN, Oleg M.; KIVSHAR, Yuri S. **The Frenkel-Kontorova Model: Concepts, Methods, and Applications.** Berlin: Springer-Verlag, 2004. p. 472.

BRAUN, Oleg M.; NAUMOVETS, A. G. . Nanotribology: Microscopic mechanisms of friction. **Surface Science Reports**. Amsterdam, p. 79-158. out. 2005.

BRUKER. **AFM tips Fespw - BRUKER.** 2014. Disponível em: <<http://www.brukerafmprobes.com/p-3260-fespw.aspx>>. Acesso em: 08 março 2014a.

\_\_\_\_\_. **AFM tips TESP - BRUKER.** 2014. Disponível em: <<http://www.brukerafmprobes.com/ /p-3394-tesp.aspx>>. Acesso em: 08 março 2014b.

BUTT, Hans-Jürgen; GRAF, Karlheinz; KAPPL, Michel. **Physics and Chemistry of Interfaces.** Weinheim: Wiley-vch GmbH & Co. KgaA, 2003.

BUTT, Hans-jürgen; CAPPELLA, Brunero; KAPPL, Michael. Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications. **Surface Science Reports**. Amsterdam, p. 1-152. ago. 2005.

CASTRO, Heizer F. de . **Papel e Celulose.** Lorena, 2009. (Apostila).

CHINGA-CARRASCO, Gary. Cellulose fibres, nanofibrils and microfibrils: The morphological sequence of MFC components from a

plant physiology and fibre technology point of view. **Nanoscale Research Letters**. New York, p. 1-7. jun. 2011.

CHINGA-CARRASCO, Gary; YU, Yingda; DISERUD, Ola. Quantitative Electron Microscopy of Cellulose Nanofibril Structures from Eucalyptus and Pinus radiata *Kraft* Pulp Fibers. **Microscopy And Microanalysis**. New York, p. 563-571. jul. 2011.

CIT, Everilton José. **Qualidades da folha de polpa kraft em diferentes proporções de Pinus taeda L. e Eucalyptus Dunnii M.** 2007. 77 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Florestal, Departamento de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

DERJAGUIN, B.V.; TOPOROV, Yu. P. . The role of adhesion in the rolling and sliding friction of polymers. **Progress in Surface Science**. Oxford, p. 308-316. abr. 1994.

DIAS, Rodrigo Alves. **Atrito em escala nanométrica:** Um estudo por simulação. 118 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.

DRUMMOND, Daniela Medeiros Devienne. **Otimização do setor de prensagem por meio de planejamento de produção em uma indústria de papel.** 2008. 133 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Unicamp, Campinas, 2008.

EATON, Peter; WEST, Paul. **Atomic Microscopy Force**. New York: Oxford, 2010. 257 p.

EK, Monica; GELLERSTEDT, Göran; HENRIKSSON, Gunnar. **Paper Products Physics and Technology**. Berlin: Walter de Gruyter GmbH & Co. Kg, 2009. 342 p.

ENACHESCU, Marius. Nanoscale Effects of Friction, Adhesion and Electrical Conduction in AFM Experiments. In: BELLITTO, Victor (Ed.). **Atomic force microscopy – imaging, measuring and manipulating surfaces at the atomic scale**. Rijeka: Intech, 2012. Cap. 6. p. 99-146.

FELDMANN, Rüdiger. Calendering. In: HOLIK, Herbert. **Handbook of Paper and Board**. 6. ed. Weinheim: Wiley-vch Verlag GmbH & Co. Kga, 2006. Cap. 6.9. p. 294-304.

FELLERS, Christer; BÄCKSTRÖM, Marie; HTUN, Myat. Atrito em papéis: estrutura do papel e umidade. **O Papel/STFI**, Estocolmo, p.10-22, 01 abr. 2003.

FOELKEL, Celso Edmundo B.; BARRICHELO, Luiz Ernesto G.. **Tecnologia de Celulose e Papel**. Piracicaba: ESALQ-USP, 1975. 207 p.

GADELMAWLA, E.S. et al. Roughness Parameters. **Journal of Materials Processing Technology**. New York, p. 133-145. jan. 2002.

GAO, Jianping. Frictional Forces and Amonton' Law: From the Molecular to the Macroscopic Scale. **The Journal of Physical Chemistry A (ACS Publications)**, Atlanta, p. 3410-3425. 9 dez. 2003.

GAROFF, Niklas. **The Friction between Paper Surfaces**. 2002. 50 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engineering, Institute Of Pulp And Paper Technology, Royal Institute of Technology, Stockholm, 2002.

GNECCO, E. et al. Ccc. **Physical Review Letters**, v. 84, n. 1172, 2000.

GULLICHSEN, Johan et al. Continuous Cooking Applications. In: GULLICHSEN, Johan; FOGELHOLM, Carl-Johan. **Chemical Pulping**. Helsinki: Fapet Oy, 1999. Cap. 6. p. 513-519.

GUPTA, Vishal. **Crystal Lattice Imaging Using Atomic Force**. In: BELLITTO, Victor (Ed.). **Atomic Force Microscopy – Imaging, Measuring and Manipulating Surfaces at the Atomic Scale**. Rijeka: Intech, 2012. Cap. 1. p. 1-18.

GUSTAFSSON, Johanna; CIOVICA, Laura; PELTONEN, Jouko. The ultrastructure of spruce *kraft* pulps studied by atomic force microscopy (AFM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). **Polymer**. Oxford, p. 661-670. 2002.

HAAR, Rudi Ter. **Friction in sheet metal forming, the influence of (local) contact conditions and deformation.** 1996. (Doutorado).

HANLEY, Shaune J. et al. Atomic force microscopy of cellulose microfibrils: comparison with transmission electron microscopy. **Polymer.** Oxford, p. 4639-4642. 1992.

HAO, Zhu. **Measurement and Characterisation of Micro/nano-scale Structured Surfaces.** 2012. 161 f. Tese (Doutorado) - Curso de Centre For Innovative Manufacturing In Advanced Metrology, University Of Huddersfield, Huddersfield, 2012.

HENRIKSSON, Marielle et al. Cellulose Nanopaper Structures of High Toughness. **Biomacromolecules.** Washington, p. 1579-1585. jun. 2008.

HOLIK, Herbert. **Handbook of Paper and Board.** 6. ed. Weinheim: Wiley-vch Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006.

HOLGADO, Danny Pilar Araucano. **Estudo das Propriedades Tribomecânicas.** 2012. (Doutorado) - PUC-Rio, 2012.

HSU, Tai-ran. Materials for MEMS and Microsystems. In: HSU, Tai-ran. **MEMS and Microsystems: Design, Manufacture, and nanoscale engineering.** 2. ed. New Jersey: John Wiley & Sons. Inc., 2008. Cap. 7. p. 245-284.

HUANG, Fang; LI, Kecheng; KULACHENKO, Artem. Measurement of interfiber friction force for pulp fibers by atomic force microscopy. **Journal of Materials Science.** New York, p. 3770-3776. jul. 2009.

INOUE, M.; GURNAGUL, N.; AROCA, P.. Static friction properties of linerboard. **Tappi Journal,** v. 12, n. 73, p.81-85, 1990.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 5627:2011:** Paper and Board – Determination of smoothness (Bekk Method). Indonésia, 2011.

JOHANSSON, Anna et al. Paper friction—influence of measurement conditions. **Tappi Journal.** Atlanta, p. 175-183. maio 1998.

JORGE, Neuza. **Embalagens para alimentos**. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2013.

KLOCK, Umberto et al. **Química da Madeira**. 3. ed. Curitiba: UFPR, 2005. 86 p.

KLOGER, Werner; AUHORN, Werner J.. Coating of Paper and Board. In: HOLIK, Herbert. **Handbook of Paper and Board**. 6. ed. Weinheim: Wiley-vch Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006. Cap. 7. p. 332-382.

KNEGT, Fernando Víctor de. **Desgaste em Recobrimentos Duplex e Monocamada a Base de WC-Co**. 2003. 87 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2003.

KUMACHEVA, E. . Interfacial Friction Measurement in surface force apparatus. **Progress in Surface Science**, Great Britain, v. 58, n. 2, p.75-120, 1998.

KUMAR, A.; STAEDLER, T.; JIANG, X.. Effect of normal load and roughness on the nanoscale friction coefficient in the elastic and plastic contact regime. **Beilstein Journal of Nanotechnology**. Frankfurt, p. 66-71. jan. 2002.

LI, Y.; ROJAS, O. J.; HINESTROZA, J. P.. Boundary Lubrication of PEO-PPO-PEO Triblock Copolymer Physisorbed on Polypropylene, Polyethylene, and Cellulose Surfaces. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, p.2931-2940, 2012.

LIU, E.; BLANPAIN, B.; CELIS, J. P.. Calibration procedures for frictional measurements with a lateral force microscope. **Wear**, v. 192, p.141-150, 1996.

LORENZONI, Dâmaris Emília Doro Pereira. **Lignin Studied by Atomic Force Microscopy**. 1998. 116 f. Tese (Doutorado) - Curso de Física, University of Basel, Basel, 1998.

MARU, Márcia Marie. **Estudo do desgaste e atrito de um par metálico sob deslizamento lubrificado**. 2003. 254. (Doutorado) - USP, São Paulo, 2003.

MEIER, H.. Chemical and morphological aspects of the fine structure of wood. **Pure and applied chemistry**, v. 5, p.37-52, 1962.

MENEGAZZO, Miguel Lara. **Características morfológicas de celulosas branqueadas de pinus e eucalyptus em analisador óptico automático de fibras**. 2012. 65 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências Florestais, Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Botucatu, 2012.

MEYER, E. et al.. **Nanoscience: Friction and rheology on the nanometer scale**. Singapura: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 1998.

MIZUNO, Hiroyasu et al.. Friction measurement between polyester fibres using the fibre probe SPM. **Australian Journal of Chemistry**. v. 59, n. 6, p.390-393, 2006.

MIZUNO, Hiroyasu; LUENGO, Gustavo S.; RUTLAND, Mark W.. New Insight on the Friction of Natural Fibers. Effect of Sliding Angle and Anisotropic Surface Topography. **Langmuir**. Washington, v. 29, n. 19, p.5857-5862, maio 2013.

MORGADO, Ayres Ferreira . **Tecnologia de Celulose e Papel**. Florianópolis, 2007. (Apostila).

MORKOÇ, Hadis. General Properties of Nitrides. In: MORKOÇ, Hadis. **Handbook of Nitride Semiconductors and Devices: Materials Properties, Physics and Growth**. Weinheim: Wiley-vch Verlag GmbH & Co. Kga, 2008. Cap. 1. p. 1-62.

MOTTA, F. V. et al. Wetting behaviour of SiC ceramics Part I. E<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additive system. **Materials Letters**. Amsterdam, p. 2805-2809. abr. 2004.

MOUTINHO, Isabel Maria Teixeira. **Physical & Chemical Interactions on Paper Surface: Impact on the Printability of Papers Produced with E. globulus Kraft Pulps**. 2009. 343 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Chemical Engineering, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra, Coimbra, 2009.

MÜNCH, Rudolf. Control Systems of Paper Machine. In: HOLIK, Herbert. **Handbook of Paper and Board**. 6. ed. Weinheim: Wiley-vch Verlag Gmbh & Co. Kga, 2006. Cap. 9.2. p. 409-414.

MÜSER, Martin H.; URBACH, Michael; ROBBINS, Mark O.. Statistical Mechanics of Static and Low-Velocity Kinetic Friction In: PRIGOGINE, I.; STUART, A. Rice. **Advances in Chemical Physics**. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2003. Cap. 5. p. 187-272.

MUSTATĂ, Adriana. Factor influencing fiber-fiber friction in the case of bleached flax. **Cellulose Chemistry and Technology**. Bucarest, p. 405-413. jun. 1997.

NANOSENSOR. **AFM tips PPP-CONTSCR - NANOSENSORS**. 2014. Disponível em: <<http://www.nanosensors.com/PointProbe-Plus-Contact-Mode-Short-Cantilever-Reflex-Coating-afm-tip-PPP-CONTSCR>>. Acesso em: 29 maio 2014.

NEIDE, Italo Gabriel. **Efeitos rotacionais no atrito não linear de um dímero deslizando sobre um substrato Periódico e unidimensional**. 2011. (Doutorado) - Departamento de Física, UFRGS, Porto Alegre, 2011.

NUSSENZVEIG, H. Moysés. **Curso e Física Básica: 1-Mecânica**. São Paulo: Edgard Blücher Ltda., 1987.

OLIVEIRA, R.R.L. de et al. Measurement of the Nanoscale Roughness by Atomic Force Microscopy: Basic Principles and Applications. In: BELLITTO, Victor (Ed.). **Atomic Force Microscopy – Imaging, Measuring and Manipulating Surfaces at the Atomic Scale**. Rijeka: Intech, 2012. Cap. 7. p. 147-174.

OLIVER, W. C.; PHARR, G. M.. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. **Journal of Materials Research**. Pittsburgh, p. 1564-1583. jun. 1992.

OVERNEY, R.; MEYER, E.. Tribological Investigations Using Friction Force Microscopy. Mrs Bulletin, p.26-34, maio 1993. Zwörner, O.; Hölscher, H.; Schwarz, U. D.; Wiesendanger. **Applied Physics A**, 1988, 66-263.

PAIVA, A. T. et al. Nanoscale Structure of Cellulosic Materials: Challenges and Opportunities for AFM. In: MÉNDEZ-VILAS, A.; DIAZ, J. (Ed.). **Modern Research and Educational Topics in Microscopy**. Badajoz: Formatex, 2007. p. 726-733.

PERSSON, Bo N. J. et al. Adhesion of cellulose fibers in paper. **Journal of Physics: Condensed Matter**. Bristol, p. 1-11. jan. 13.

PIOTTO, Zeila Chittolina. **Eco-eficiência na Indústria de Celulose e Papel - Estudo de Caso**. 2003. 379 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Hidráulica e Sanitária, Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

POPOV, Valentin L.; GRAY, J. A. T.. Prandtl-Tomlinson model: History and applications in friction, plasticity, and nanotechnologies. **Zamm Journal Of Applied Mathematics And Mechanics**. Berlin, p. 683-708. jul. 2012.

PRIOLI, R. et al. Nanotribological properties of amorphous carbon-fluorine films. **Tribology Letters**. New York, v. 15, n. 3, p.177-180, out. 2003.

RADI, Polyana Alves et al. **Tribologia, conceitos e aplicações**. São José Dos Campos: Ita, 2007. 13 p.

RAVEN, Peter H.; EVERT, Ray F.; EICHHORN, Susan E.. **Biologia Vegetal**. 7. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan Ltda., 2007.

RIEDO, Elisa; BRUNE, Harald. Young modulus dependence of nanoscopic friction coefficient in hard coatings. **Applied Physics Letters**, New York, v. 83, n. 10, p.1986-1988, set. 2003.

ROBERT, Noely T. Forlin. **Dossiê Técnico: Produção de Embalagem de Papel**. Rio de Janeiro: Rede de Tecnologia e Inovação do Rio de Janeiro – Redetec, 2007.

ROSA, Luiz Carlos. **Acabamento de superfícies: Rugosidade Superficial**. Sorocaba, 2006. (Apostila).

RUAN, Ju-ai; BHUSHAN, Bharat. Atomic-Scale Friction Measurements Using Friction Force Microscopy: Part I - General Principles and New Measurement Techniques. **Journal of Tribology**. New York, p. 1-12. abr. 1995.

RUTLAND, Mark W. et al.. **Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects**. Amsterdam, p. 369-374. maio. 1997.

SCHMIED, Franz J. et al. Analysis of precipitated lignin on *kraft* pulp fibers using atomic force microscopy. **Cellulose**, Dordrecht, v. 19, n. 3, p.1013-1021, fev. 2012.

SILVA, Aluizio Caldas e. **Estudo da durabilidade de compósitos reforçados com fibras de celulose**. 2002. 128 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Civil, Engenharia de Construção Civil, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

STIERNSTEDT, Johanna et al. Friction and forces between cellulose model surfaces: A comparison. **Journal of Colloid And Interface Science**. San Diego, p. 117-123. nov. 2006.

STOETERAU, Rodrigo Lima. **Tribologia**. Florianópolis: UFSC, 2004. (Apostila).

SANTOS, Celênia Pereira et al. Papel: Como se fabrica? **Química Nova na Escola**, São Paulo, v. 14, p.3-7, nov. 2001.

SANTOS, Danielle Fernandes Amaro dos. **Microscopia de força atômica in-situ de superfície de Membranas Poliméricas de Nafion com nanopartículas de sílica incorporadas**. 2008. 80 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Física Aplicada, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2008.

SANTOS, Natércia Maria Ferreira dos. **Aplicação de Técnicas na Avaliação de Papéis Revestidos com Diferentes Pigmentos Minerais**. 2009. 237 f. Tese (Doutorado) - Curso de Geociências, Departamento de Geociências, Universidade de Alveiro, Aveiro, 2009.

SIMOLA-GUSTAFSSON, J.; HORTLING, B.; PELTONEN, J.. Scanning probe microscopy and enhanced data analysis on lignin and elemental-chlorine-free or oxygen-delignified pine *kraft* pulp. **Colloid & Polymer Science**, New York, v. 279, n. 3, p.221-231, mar. 2001.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **T 460 om-2**: Air Resistance of Paper (Method Gurley). Norcross: Tappi, 2006.

\_\_\_\_\_. **T 815 om-95**: Coefficient of static friction (slide angle) of packaging and packaging materials (including shipping sack papers, corrugated and solid fiberboard) (inclined plane method). Norcross: Tappi, 2006.

\_\_\_\_\_. **T 410 om-08**: Grammage of paper and paperboard. Norcross: Tappi, 2013a.

\_\_\_\_\_. **T 548 WD**: Coefficient of static friction of uncoated writing and printing paper by use of the inclined plane method. Norcross: Tappi, 1990.

\_\_\_\_\_. **T 549 om-08**: Coefficient of static and kinetic friction of uncoated writing and printing paper by use of the horizontal plane method. Norcross: Tappi, 2013b.

\_\_\_\_\_. **T 479 cm-99**: Smoothness of paper (method Bekk). Norcross: Tappi, 1999.

\_\_\_\_\_. **T 542 WD**: Coefficient of friction (angle of slide) of packaging papers (inclined plane method). Norcross: Tappi, 1988.

\_\_\_\_\_. **T 555 om-10**: Roughness of paper and board (method Print-Surf method). Norcross: Tappi, 2010.

TILLMANN, Otmar. Paper and Board Grades and Their Properties. In: HOLIK, Herbert. **Handbook of Paper and Board**. 6. ed. Weinheim: Wiley-vch Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006. Cap. 11. p. 446-466.

TOMLINSON, G. A.. Molecular Theory of Friction. **Philosophical Magazine and Journal Science**. London, p. 905-939. jun. 1929.

TONOLI, Gustavo Henrique Denzin. **Fibras curtas de eucalipto para novas tecnologias em fibrocimento.** 2009. 148 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-graduação em Interunidades Ciência e Engenharia de Materiais, Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

TORRES, Evy Augusto Salcedo. **Estudo por Dinâmica Molecular do Atrito em Escala Atômica.** 2001. (Doutorado) - Departamento de Física, UFRGS, Porto Alegre, 2001.

TSALAS, John A.. **Paper Surface of Roughness Measurement.** 1975. 116 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engineering, Concordia University, Montreal, 1975.

VANOSSI, Andrea et al. Modelling study of microscopic sliding on irregular substrates. **Surface Science**, Amsterdam, v. 568, n. 566, p.816-820, jun. 2004.

VERHOEFF, J.; HART, J. A.; GALLAY, W.. Sizing and the mechanism of penetration of water into paper. **Pulp and Paper Magazine**, Canadá, v. 64, T 509, jan. 1963.

VERNHESES, P.; DUBÉ, M.; BLOCH, J.-f.. Effect of calendering on paper surface properties. **Applied Surface Science**. Amsterdam, v.256, n.22, p.6923-6927, set. 2010.

VUOLO, José Henrique. **Fundamentos de teoria dos erros.** São Paulo: Edgard Blucher, 1996.

WHITEHOUSE, David J. **Handbook of Surface and nanometrology.** London: Iop Publishing Ltd, 2003.

XEI. *Powerful Image Processing Tool for SPM Data.* Santa Clara: Park Systems, 2011. 273 p.

XU, Renmei; FLEMING, Paul D.; PEKAROVICOVA, Alexandra. The Effect of Ink Jet Paper Roughness on Print Gloss. **Journal of Imaging Science and Technology**. Michigan, p. 660-666. dez. 2005.

YAMAUCHI, Tatsuo; MURAKAMI, Koji. Porosity and Permeability. In: BORCH, Jens et al (Ed.). **Handbook of Physical Testing of Paper**. 2. ed. New York: Marcel Dekker, 2002. Cap. 6. p. 294-301.

YAN, Lifeng et al. Direct Visualization of Straw Cell Walls by AFM. **Macromolecular Bioscience**, Weinheim, v. 4, n. 2, p.112-118, fev. 2004.

YAN, Y. D.; DONG, S.; SUN, T.. 3D force components measurement in AFM scratching tests. **Ultramicroscopy**. Amsterdam, v. 105, p. 62-71, jun. 2005.

YASUMURA, Patrícia Kaji. **Caracterização de propriedades de papel para impressão por jato de tinta**. 2012. 249 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

ZAUSCHER, Stefan; KLINGENBERG, Daniel J.. Friction between cellulose surfaces measured with colloidal probe microscopy. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. Amsterdam, p. 213-229. jun. 2001.

ZHANG, Yin; MURPHY, Kevin D.. Static and Dynamic Structural Modeling Analysis of Atomic Force Microscope. In: BHUSHAN, B. (Ed.). **Scanning Probe Microscopy in Nanoscience and Nanotechnology**. New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010. Cap. 8. p. 225-257.

ZHANG, Zhenyu et al. Morphological and quantitative frictional measurements of cotton fibres using friction force microscopy. **Journal of Materials Chemistry**. Cambridge, p. 8531-8538. jul. 2010.

ZOU, Linhua et al. Nanoscale structural and mechanical characterization of the cell wall of bamboo fibers. **Materials Science and Engineering**. Amsterdam, p. 1375-1379. maio 2009.