

Caracterização Físico- Química de Sistemas de Molha em Impressão *offset* – Influência de Aditivos

João David Botelho Silva

Provas destinadas à obtenção do grau de Mestre em Tecnologias Gráficas



INSTITUTO SUPERIOR DE EDUCAÇÃO E CIÊNCIAS

Fevereiro de 2011

Provas no âmbito do 2º Ciclo de Estudos em Tecnologias Gráficas

**Caracterização Físico-Química de Sistemas de Molha para Impressão
offset - A Influência de aditivos**

Autor: João David Botelho Silva

Orientador: Prof. Doutora Maria Cristina Ventura

Co-Orientador: Prof. Doutora Filomena Martins

Fevereiro de 2011

ÍNDICE

RESUMO	5
ABSTRACT	6
I – INTRODUÇÃO	
I.1 A importância do sector gráfico na sociedade portuguesa	7
I.2 A tecnologia de impressão <i>offset</i>	9
I.2.1 A relevância da impressão <i>offset</i>	9
I.2.2 Componentes essenciais do sistema de impressão <i>offset</i>	13
I.3 O sistema de molha em impressão <i>offset</i>	17
I.3.1 Funções e funcionamento do sistema de molha	17
I.3.1.1 Tipologias dos sistemas de molha	20
I.3.2 Propriedades e aditivos do sistema de molha	20
I.3.3 Substitutos do isopropanol	25
I.3.4 Características ideais para o funcionamento do sistema de molha	27
II – COMPONENTE EXPERIMENTAL	
II.1 Técnicas e equipamentos usados	29
II.1.1 Potenciometria	30
II.1.2 Condutimetria	32
II.1.3 Densimetria	33
II.1.4 Tensiometria	34
II.2 Reagentes e soluções	36
III – APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS	

III.1 Medidas de <i>pH</i>	39
III.2 Medidas de condutividade	41
III. 3 Medidas de densidade de soluções	44
III.4 Medidas de tensão superficial	46
IV – CONSIDERAÇÕES FINAIS	49
V – BIBLIOGRAFIA	52
VII – INDÍCE DE FIGURAS	54
VIII - INDÍCE DE TABELAS	55
ANEXOS	
1 – Inquéritos referidos no ponto I.3.4	53
2 – Calibração do banho termostático	62
3 – Dados experimentais	63
4 – Valores críticos do teste de Grubbs	82

RESUMO

O sistema de molha na impressão *offset* convencional é usado para diferenciar as áreas de grafismo e contragrafismo. Nas áreas da matriz que recebem água não é depositada tinta, possibilitando a deposição de tinta somente nas áreas de grafismo. Um bom e bem regulado sistema de molha é, assim, fundamental na impressão *offset*.

As características de acidez (pH) e condutividade (σ), bem como a influência dos agentes tensioactivos adicionados, são de extrema relevância no comportamento do sistema de molha em conjunto com o sistema de tintagem.

O isopropanol (*i*-PrOH) tem sido o agente tensioactivo mais usado, mas regista-se uma tendência mundial para a sua substituição, tendo em conta os inerentes problemas tóxicos para os impressores e o ambiente.

O presente estudo teve por finalidade a caracterização físico-química de sistemas de molha convencionais (água/*i*-PrOH) – de amostras preparadas em laboratório e amostras reais - e não convencionais (água/substituto de álcool) em termos da sua acidez, condutividade, densidade e tensão superficial.

Esta caracterização foi efectuada em dois momentos distintos: (i) em soluções de molha preparadas e (ii) em soluções de molha após duas semanas de utilização. Os ensaios foram todos conduzidos a temperatura controlada (25,0 °C).

O presente trabalho permitiu aferir da relevância de um apertado controlo na vigilância das propriedades físico-químicas que caracterizam os sistemas de molha convencionais e não convencionais, cujos intervalos de variação condicionam necessariamente o resultado da impressão *offset*.

ABSTRACT

The function of the dampening system is to separate two different areas: the printing area and the non printing area. Applying an accurate and thin layer of dampening solution is critical for a good printing process.

Some characteristics of this solution such as *pH* or conductivity, and the influence of some additives are extraordinarily important for a good performance of the dampening system and therefore for the quality of the final result, i.e., a good printing.

One of the most important additives used in dampening solutions has been isopropyl alcohol (i-PrOH) which reduces its surface tension. However nowadays, there is an increasing tendency for its substitution due to environmental and safety aspects. Alcohol

This study aimed at characterizing conventional dampening systems, i.e., H₂O/i-PrOH systems, either prepared in laboratory or real samples, and non conventional dampening systems, i.e., H₂O/alcohol substitute, in terms of their acidity, conductivity, density and surface tension

This physicochemical characterization was done in two different situations: (i) in dampening solutions recently prepared and (ii) in dampening systems after two weeks of use. All the experiments were carried out at a controlled temperature of 25,0 °C.

The present study allowed an evaluation of the importance of knowing the physicochemical properties of dampening solutions and of controlling their range of variation which clearly influences the quality of the printing process.

I – INTRODUÇÃO

O presente estudo sintetiza o Trabalho Final de Mestrado desenvolvido no âmbito do 2º Ciclo de Estudos em Tecnologias Gráficas do ISEC. Os seus objectivos principais foram os seguintes: (i) descrever as propriedades físico-químicas relevantes para o sistema de molha em impressão *offset*, (ii) caracterizar a acção de componentes do sistema de molha para as propriedades observadas e (iii) caracterizar a acção de um substituto comercial do isopropanol como agente tensioactivo.

Ao longo do primeiro capítulo descreve-se a importância da impressão *offset* e as suas principais características distintivas das demais formas de impressão gráfica, procurando destacar a relevância do sistema de molha para o regular funcionamento da impressão *offset*.

No segundo capítulo descrevem-se as técnicas experimentais usadas na componente laboratorial, bem como equipamentos, reagentes e soluções usados, fazendo-se particular referência aos cuidados inerentes à obtenção dos valores experimentais.

No terceiro capítulo apresentam-se os resultados obtidos e analisam-se as suas consequências para o desempenho do sistema de molha.

No último capítulo tecem-se algumas considerações finais sobre o trabalho efectuado e abrem-se perspectivas de trabalho a desenvolver futuramente.

O presente Trabalho Final de Mestrado foi desenvolvido no ISEC e no seio do grupo de Estrutura e Reactividade (GER) do Centro de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa.

I.1 - A importância do sector gráfico na sociedade portuguesa

Para avaliar a pertinência deste trabalho é fundamental saber a relevância do sector gráfico em Portugal e conhecer alguns dos seus dados mais importantes.

Existe a ideia generalizada de que este subsector económico é composto por pequenas tipografias que servem as necessidades do comércio local como a impressão de facturas, cartões, papel de carta timbrado e envelopes... e por rotativas que imprimem os jornais durante a noite em máquinas enormes. Apesar dessa visão não ser a mais fiel ela não é totalmente errada pois empresas desse tipo existem de facto com essas funções [1]. Porém, existem também empresas que usam tecnologia sofisticada e que imprimem livros, revistas, embalagens, catálogos, rótulos... etc. e que são parte significativa da Indústria Gráfica em Portugal, como aliás se pode comprovar pelos dados abaixo apresentados (tabela 1).

No ano de 2005 a indústria gráfica empregava em Portugal 38 010 pessoas o que corresponde a uma média de 6 pessoas por empresa. O valor acrescentado bruto do sector foi de 1008 milhões de euros, ou seja 0.72% do PIB nacional e 5.4% do Valor Acrescentado Bruto (VAB) industrial. O VAB por pessoa empregue é de 26.5 mil euros [2].

Nesse ano existiam 6 299 empresas gráficas e editoriais, sendo a configuração mais vulgar a micro empresa com 88% das empresas a empregar menos de nove pessoas e apenas 0.16% das empresas com mais de 250 empregados. O predomínio das empresas de pequena dimensão é confirmado por um volume de negócios cuja média é de 415 mil euros por empresa. O sector nacional da edição e impressão representa 6% das empresas industriais.

A tabela 1 sistematiza alguns dados comparativos relevantes deste subsector económico com a restante indústria transformadora, bem como com o comportamento médio europeu relativo às empresas gráficas. Verifica-se que o número de empresas gráficas em Portugal é 3,5% do total de empresas da UE e que 2.3% do investimento em bens tangíveis na Europa tem origem nacional.

Tabela 1: Comparação de alguns indicadores económicos para análise da indústria gráfica [3].

	Portugal			Europa 27
	DE – Indústria Transformadora	D22E – Edição e Impressão	DE222 Impressão	DE222 Impressão
Número de empresas	104 262	6 299	4 699	132 822
Número de pessoas empregadas	868 881	38 010	25 368	976 232
Valor Acrescentado Bruto (milhões de euros)	18 509.8	1 008.0	573.4	40 616.0
Valor Acrescentado Bruto por empregado (milhares de euros)	21.8	26.5	23.1	46.7
Investimento em bens tangíveis (milhões de euros)	2 900.7	174.7	143.2	6 066.8
Investimento em bens tangíveis por empresa (milhares de euros)	27.8	27.7	30.5	45.7
Investimento em bens tangíveis por pessoa empregue (milhares de euros)	3.3	4.6	5.6	6.2

I.2- Tecnologia de impressão *offset*

I.2.1 – A relevância da impressão *offset*

O *offset* é o mais usado sistema de impressão na actualidade. Implementado desde meados dos anos 70, impôs-se ao anterior sistema de impressão, a tipografia, pelas suas vantagens, a melhor reprodução de imagem e a sua constante fiabilidade na reprodução industrial de diversos produtos de papel como livros, revistas, etc.

O sistema *offset* deriva da litografia, processo de impressão inventado em 1798 por Alois Senefelder, [4] mas desde então o seu funcionamento tem sofrido grandes transformações, embora os seus componentes mais básicos se tenham mantido similares ao original.

O sistema litográfico *offset* baseia o seu funcionamento na passagem de tinta do cilindro da matriz (chapa, no caso do *offset*) para outro cilindro de borracha de caucho, que recebe a tinta, e esse cilindro transfere a tinta através de pressão mecânica para o papel.

As grandes diferenças entre este sistema de impressão e, por exemplo, a tipografia, residem na matriz que é planográfica, ou seja, as zonas que se desejam imprimir e as

que devem ficar brancas, estão ao mesmo nível, pois não existe relevo, ou é insignificante.

O que caracteriza e faz funcionar o processo é a adição de solução de molha à chapa, o que origina o afastamento da tinta das zonas que não imprimem, uma vez que a tinta e a água são naturalmente antagónicas, não se misturando entre si, o que possibilita a passagem da zona de grafismo para o cilindro do caucho que, por sua vez, vai imprimir no suporte.

O *offset* distingue-se da tipografia pela fácil obtenção de imagens a cores com bastante pormenor. Essa qualidade de impressão deriva da chapa (matriz) que é responsável por uma cor, que em conjunto com outras três, possibilita a impressão de imagens a cores com elevada definição.

Depois de se obter o ficheiro digital (o que se acontece numa fase chamada de pré-impressão) com o original que quer reproduzir preparado, este é enviado para uma máquina (RIP) que o separa pelas cores normalmente usadas em *offset*, ou seja o Ciano, o Magenta, Amarelo e o Preto.

Estas cores são gravadas em cada chapa separadamente. A máquina de impressão recebe essas chapas e coloca-as no cilindro, onde vai receber a tinta e a água (solução de molha) e por conseguinte vai transmitir a tinta para o papel, As cores são colocadas em registo perfeito que, em sobreposição, vão reproduzir uma gama de cores (CMYK) para a obtenção de um impresso com imagens a cores.

A impressão *offset* é definida por ser indirecta (por passar da chapa para o caucho), planográfica e identifica-se como uma impressão suave, com muita definição, e composta por pontos (trama). A reprodução da chapa evoluiu muito a partir dos anos 80 com a proliferação dos computadores tipo *desktop* conjuntamente com a aparição nos anos 90 dos CTP (Computer-to-Plate) que substituíram um complicado processo de elaboração da matriz, passando a ser nos dias de hoje, um processo quase totalmente digital.

Desde que o *offset* se impôs, o núcleo do processo de impressão não registou grandes alterações relativamente ao seu modo de funcionamento. As mudanças mais significativas foram na automatização das máquinas de impressão e em pequenos ajustes que foram melhorando a facilidade de uso e a qualidade, diminuindo o tempo de execução do processo e os desperdícios inerentes [5].

De acordo com os resultados produzidos pelo *Inquérito Nacional à Indústria Gráfica 2009*, [6] o *Offset* é a tecnologia de impressão dominante (66%), seguida pela impressão digital de pequenos formatos (44%) – fig.1- a qual tem registado um crescimento acentuado e constante, passando de 15% em 2001 para 38% em 2005, o que parece mostrar a crescente procura de trabalhos mais personalizados.

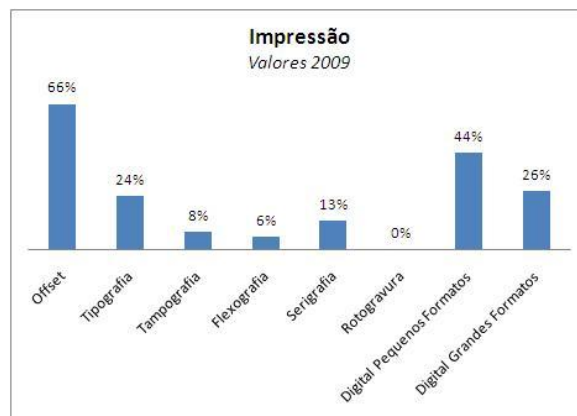


Figura 1 - Tecnologias de impressão usadas na industria gráfica portuguesa (ISEC, Inquérito Nacional 2009) [6].

Apesar das antevisões mais pessimistas, que não são novidade, (recorde-se o que aconteceu durante os anos vinte quando se previa que *a Rádio iria substituir a impressão*, ou durante os anos cinquenta onde se antevia que *a televisão iria substituir a impressão*, ou ainda durante os anos oitenta quando se pensava que *o computador iria substituir a impressão*), o processo de impressão *offset* tem conseguido manter a sua quota dominante comparativamente com os outros processos de impressão tal como a flexografia a rotogravura, a serigrafia e principalmente a impressão digital [7]. Uma das principais razões é o seu baixo custo de impressão (baixo custo da tinta) por exemplar, que se acentua à medida que a quantidade executada aumenta. Outra das razões tem a ver com o elevado grau de automatização de todo o processo (da pré-impressão à impressão), o que encurta os prazos de entrega, factor que é sempre importante principalmente quando falamos de produtos periódicos (jornais diários, revistas, etc.). Acresce que a sua qualidade é estável e tem vindo a crescer gradualmente.

O mercado gráfico mundial tem vindo a prosperar, principalmente devido ao aparecimento das economias emergentes (China e Índia), além de que se prevê também que a quota de produtos impressos se mantenha estável (50%, fig. 2) dentro do mercado dos media.

O aparecimento de novas formas de comunicar (impressão digital de dados variáveis, e-mail, SMS, Internet e redes sociais, *downloads*, telemóvel...) coloca um desafio às formas tradicionais de comunicação, sendo cada vez mais selectiva a forma como a mensagem chega ao consumidor. É portanto expectável que as empresas de impressão tradicional comecem por abranger produtos como *sites*, gestão de base de dados, gestão de stocks etc. [8].

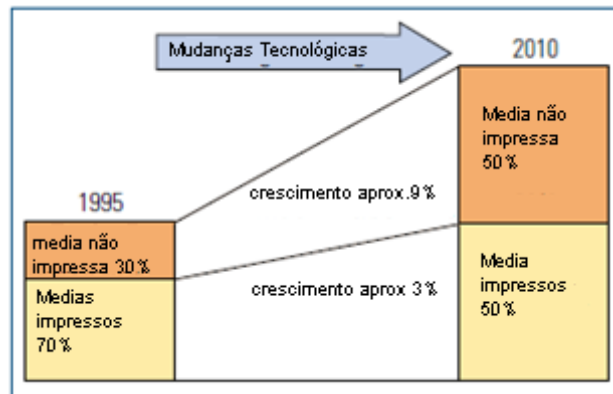


Figura 2 - Crescimento previsto no mercado de produtos média [7].

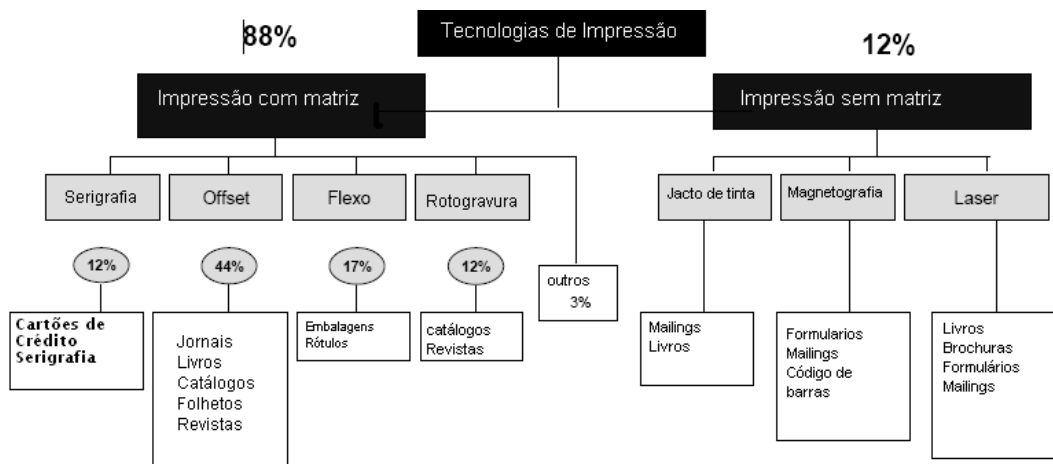


Figura 3 - Relação entre as tecnologias de impressão [9].

A figura 3 regista a relação entre as distintas tecnologias de impressão na União Europeia, traduzindo bem a relevância da impressão *offset*. Note-se porém, que alguns autores apresentam estimativas de evolução para os próximos anos mais promissoras para a impressão digital, como se mostra na tabela 2.

Tabela 2: Evolução de diferentes tipos de impressão [10].

	2009	2014	Varição
Impressão Convencional	76 %	64 %	- 16 %
Impressão Digital	12 %	18 %	+ 50 %
Serviços de Valor Acrescentado	12 %	18 %	+ 50 %

I.2.2 – Componentes essenciais do sistema de impressão *offset*

I - Características gerais - As máquinas de impressão *offset* classificam-se segundo o número de cores e o formato de entrada de papel. Os formatos de máquina mais comuns são os que imprimem desde 4 páginas A4 a 16 páginas alinhadas em um plano de impressão. Outra característica importante é o número de cores que é possível imprimir simultaneamente. As configurações mais convencionais vão entre máquinas que imprimem apenas uma cor (mais vocacionadas para miolo de livro ou pequenos trabalhos) e a quatro cores (imprimem o CMYK simultaneamente). Apesar de haver outras tipologias de máquinas, estas são as mais usadas no mercado. Além destes dois parâmetros, as máquinas distinguem-se também por imprimirem as folhas cortadas em plano, ou receberem o papel em bobine.

As marcas de máquinas mais conhecidas são, a, Heidelberg, Roland, KBA de origem alemã e outras de origem japonesa, Komori, Ryobi, etc.

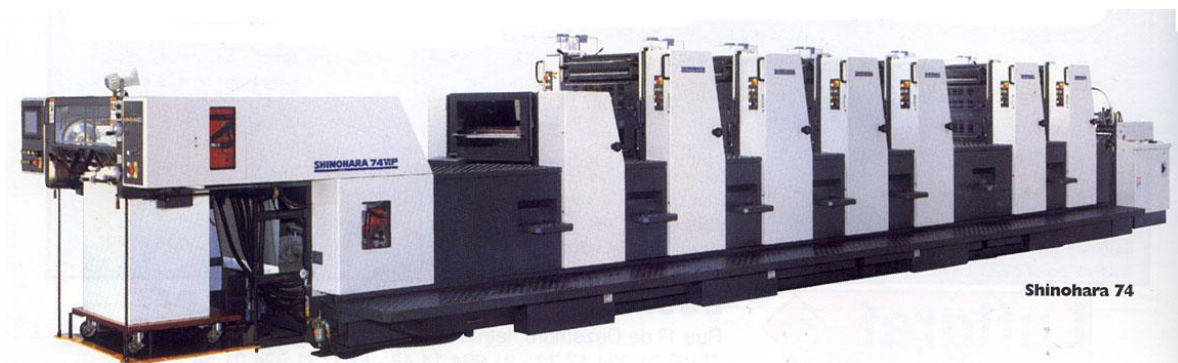


Figura 4 – Máquina de impressão *offset* a 6 cores mais torre de verniz

II - Entrada de papel – A entrada de papel pode efectuar-se em folha ou em bobine. Em folha, além dos dispositivos de sucção que fazem passar uma folha de cada vez, a uma velocidade determinada, existem complementarmente dois instrumentos que são fundamentais para o bom registo posicional da folha: trata-se do esquadro lateral que puxa a folha para que ela se posicione lateralmente e do encosto frontal que é responsável pelo encosto frontal da folha. Estes dois instrumentos fazem marginar a folha, ou seja, colocam-na sempre na mesma posição de modo a que a impressão fique com um registo rigoroso sobre o papel.

O registo é parte fundamental da impressão, pois as cores funcionam de modo sobreposto (trapping) [7], e é portanto parte da função da máquina fazer passar a folha com extremo rigor.

Além dos naturais ajustes de precisão, é possível também definir e alterar a velocidade

de impressão, ajustar a entrada do papel para os diversos formatos e espessuras e colocar o papel empilhado para imprimir o máximo de folhas sem interrupções. A velocidade de impressão é muito variável, principalmente de bobine (que se contabiliza em metros por segundo) para plano, mas pode dizer-se que, em plano, a velocidade média rondará as 8.000 folhas por hora.

A saída das folhas impressas é um factor bastante relevante para o bom funcionamento da máquina de impressão e para a qualidade do impresso final. É fundamental que o impresso ao ser libertado pelas pinças que agarram a folha caia de maneira a que seja empilhado à saída da máquina. É portanto comum existirem diversos instrumentos reguláveis para ajustar a sua recepção.

III - Corpo Impressor - Define-se como corpo da máquina o conjunto dos três cilindros, o da chapa, o do caucho e o cilindro impressor, cada um com a sua função. O da chapa é responsável por alojar a chapa e permitir ajustes de registo laterais, horizontais e diagonais. Este cilindro está em contacto com os rolos dadores da bateria da água e da tinta. O cilindro do caucho recebe a tinta da chapa e, como o nome indica, é revestido por uma borracha compressível que se designa como caucho. Essa borracha é esticada no cilindro e a sua função é de receber a tinta da chapa e passá-la para o papel. O cilindro impressor exerce pressão no verso da folha para que esta entre sob pressão entre os cilindros do caucho e impressor.

A impressão *offset* funciona sob pressão mecânica, ou seja, a medida entre os cilindros é inferior à espessura da folha. Para tal, a pressão é ajustável mediante a espessura da folha. Esse ajuste é normalmente possível com a ajuda de um micrómetro para ler a espessura da folha, situado entre o cilindro impressor e o cilindro do caucho.

IV – Bateria da tinta - A bateria da tinta é um conjunto de rolos destinado a receber a tinta do depósito onde esta é colocada para impressão. A sua função é fazê-la passar de modo homogêneo e regular até ao cilindro da chapa.

Todos os rolos têm funções específicas, variando o número total entre 16 e 20 rolos por cada corpo impressor. Os rolos são constituídos por um eixo metálico e revestidos por materiais diferentes (rilsan ou borracha) e com diferentes graus de dureza (na escala de Shore¹).

A bateria da tinta tem também a função de regular a carga de tinta aplicada e a zona onde é aplicada, de modo a melhorar a impressão e adequar a cor ao resultado final

¹ Método para medição da dureza de polímeros e borrachas.

satisfatório. Em condições normais a espessura da camada de tinta deve estar no intervalo de 0.7 – 1.4 μm [7].

Para nos auxiliar na correcta aplicação de tinta na impressão *offset* recorre-se a leituras de densidades na impressão, usando para este efeito um densitómetro que irá ler a densidade da espessura na camada de tinta impressa. O impressor deverá juntar a tal informação todas as variáveis que fazem alterar o resultado (tipo de papel, tinta, caucho...) de forma a melhorar o resultado final.

V – Bateria da molha - A bateria da molha é o conjunto de rolos destinados a alojar a solução de molha e aplicá-la de modo fino e regular à chapa, assim como também possibilitar a sua regulação.

No sistema de molha usam-se menos rolos do que no da bateria da tinta, sendo alguns de borracha caucho, outros metálicos (crómio). A bateria é complementada pelo sistema automático de doseamento de soluções de aditivos num circuito fechado onde se garante a refrigeração e a partir do qual é doseado o álcool e o estabilizador de *pH* [1].

O sistema de molha em impressão *offset* é descrito em pormenor no ponto I.3 deste trabalho.

VI – A tinta *offset* - Uma tinta é constituída basicamente por dois elementos principais: o pigmento e o aglutinante ou base. A base é o elemento de ligação e fixação das partículas de pigmento; geralmente são usados vernizes, plásticos ou óleos. Os pigmentos determinam a cor da tinta. São materiais coloridos que, moídos, se misturam com os líquidos de fixação (base) para formar a tinta. Podem ser solúveis (anilinas) ou sólidos. Os pigmentos sólidos ficam em suspensão na base, formando, normalmente, tintas opacas.

A tinta para impressão *offset* é reconhecida por ser pastosa e transparente, quando aplicada em máquina. A transparência e os tempos de secagem são características muito relevantes na impressão.

A transparência é fundamental para possibilitar a sobreposição de cores e misturar tons e deverá garantir a possibilidade de ser transferida de rolo para rolo, da chapa para o caucho, mantendo-se estável sem secar.

A importância da secagem assenta sobretudo na garantia de que a tinta seque sem perda de brilho e numa boa interacção com a água de molha.

Aquando da impressão, a secagem de modo aparente² (polimerização) possibilita a colocação das folhas em pilha assim como também a sua re-impressão sem demasiado tempo de espera entre impressões [10].

VI – O papel - O papel utilizado na indústria gráfica para offset divide-se em dois grandes grupos: papel de pasta mecânica e química, depois classificados em duas grandes famílias, os revestidos (couchés, cartolinas, brilhantes ou mates) e os não revestidos (papel corrente, jornal, reciclados).

Dentro dessas famílias, são comercializados pela gramagem/área e formato e também em função dos aspectos estéticos (cor, textura, etc.) Além desses factores existem características importantes para a imprimibilidade que importa conhecer tais como: capacidade de absorção, espessura, cor, opacidade, brilho, *pH*, etc. [8].

O papel não revestido é a típica escolha para estacionário, miolo de livro e jornais, mas não é adequado para imagens com alta saturação de cores ou fina resolução.

O papel revestido resulta da aplicação de pigmentos adicionais e aglutinantes ao papel não revestido, para melhorar a qualidade da superfície e a capacidade de impressão. Na impressão em *offset*, os revestimentos auxiliam a fixação da tinta na superfície do papel, em vez de permitir que seja absorvida pelas fibras. Isto resulta em cores mais vibrantes e detalhes mais nítidos. O papel revestido é a escolha mais usual para impressão em *offset* de revistas, calendários, e brochuras.

VII - As chapas de impressão - As chapas pré-sensibilizadas positivas usadas em Portugal e de uma maneira geral no resto da Europa como matriz de impressão *offset* são de material fino, ajustável ao cilindro, normalmente em alumínio, fáceis de transportar e de instalar na máquina de impressão. O alumínio é o material preferencial, e é escolhido devido às suas características hidrofílicas. O alumínio é anodizado para revestir a chapa com um grão microscópico que ajuda a conseguir sustentar a água aquando da impressão em alta velocidade. Após a anodização, a chapa é revestida por uma camada fotossensível [1]. Para gravar a chapa esta é colocada em um CTP (Computer-to-Plate [11]) onde a sua gravação vai separar duas zonas opostas, uma hidrofílica que é composta por zonas não impressas e que vão receber água, e outra lipofílica, que é composta por zonas que vão receber tinta, Essa chapa é depois revelada ficando preparada para se colocar na máquina de impressão.

O campo das zonas a imprimir é composto por uma rede ou trama ou seja, pontos minúsculos orientados segundo um determinado ângulo, e caracterizados por percentagens de ocupação de espaço, que simulam a nossa percepção de intensidade de

² Secagem superficial que ocorre por polimerização dos óleos e resinas contidos nas tintas.

cor, ou então “a cheio”, ou seja não existe trama e toda aquela zona está preenchida e pronta para receber tinta na totalidade.

I.3 – O sistema de molha em impressão *offset*

I.3.1 Funções e funcionamento do sistema de molha

A função do sistema de molha é aplicar a solução aquosa na chapa enquanto a máquina de impressão está em funcionamento. Um bom sistema de molha é aquele que consegue operar com a mais finíssima camada de água e essa consegue ser suficiente e estável de modo a conservar limpas de tinta na chapa as zonas de contragrafismo.

Esse equilíbrio complexo é condicionado por vários factores:

- aspectos relacionados com a tinta: quantidade de tinta impressa, temperatura e viscosidade;
- aspectos relacionados com a máquina: velocidade, rolos da bateria e condições de limpeza;
- aspectos relacionados com as chapas: constituição e características de hidrofília do metal;
- composição da solução de molha: qualidade da água, tipo de aditivos.

O bom funcionamento do sistema de molha é crucial para a qualidade do impresso. Contudo, por vezes mostra-se difícil encontrar o equilíbrio correcto nas propriedades dos sistemas de molha que se revele o mais adequado face ao outro conjunto de variáveis que intervêm na qualidade do produto final (tinta, máquina, suporte, etc.)

Embora a literatura seja escassa, encontram-se algumas referências relativamente aos cuidados a ter e aos aspectos a controlar para o bom funcionamento da molha. Os factores relevantes e mais mencionados na literatura que se devem controlar são: os níveis de *pH*, a condutividade da solução de molha, a dureza da água e a tensão superficial da solução.

São ainda fundamentais os aspectos relacionados com a limpeza e climatização do ambiente de trabalho e da máquina de impressão.

Os materiais de construção da bateria de molha são apropriados para funcionarem com água e tinta, e obedecem a características de hidrofília e lipofília³ adequadas.

A figura 5 mostra a acção conjunta do sistema de tintagem e do sistema de molha sobre a chapa:

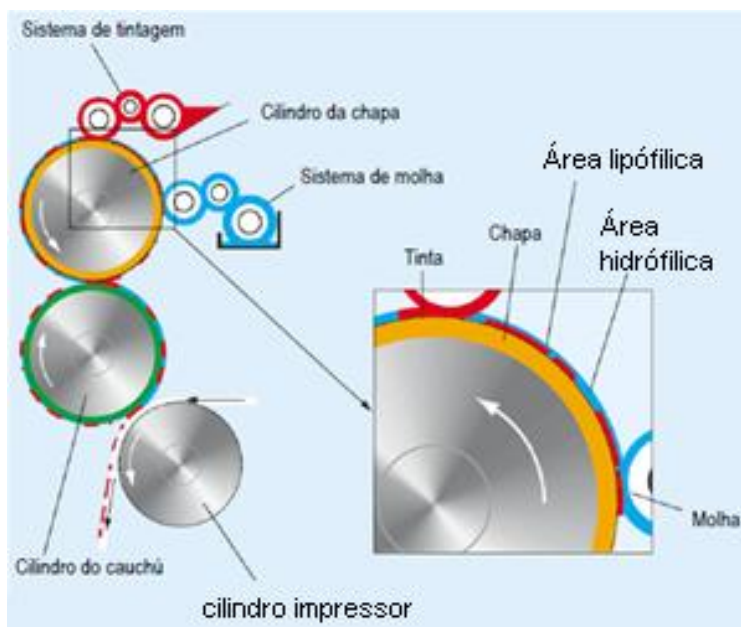


Figura 5 – Aparência de bateria de tinta e de molha em contacto com a chapa [retirado de Ref. 7].

Actualmente a maior parte das máquinas de impressão de folha a folha estão equipadas com uma tecnologia de molha por fluxo contínuo.

O sistema convencional é usado actualmente apenas nas máquinas de pequeno formato por estas não justificarem o complexo sistema de refrigeração a que o sistema contínuo obriga. O sistema convencional é anterior ao contínuo e não utiliza álcool na constituição da solução aplicada na chapa e como tal a solução é constituída apenas por água e estabilizador de pH. A ausência de álcool faz alterar a constituição da molha e alguma das suas características tais como o sistema de alimentação descontínuo, a obrigação de dois rolos à chapa, o revestimento em alguns rolos do sistema e a limpeza do sistema - figura 6. Outras diferenças existentes são de funcionamento: equilíbrio água-tinta mais moroso e instável, tendência para entupimento em traços finos ou dificuldade em imprimir fundos mais homogéneos.

Existem, contudo, algumas vantagens que se relacionam principalmente com o custo da máquina, a saber: um sistema de molha muito simples onde não existe sistema de refrigeração, doseadores, etc.

³ No contexto da indústria gráfica entende-se por material hidrofílico ou lipofílico aquele que atrai a água ou a tinta, respectivamente.

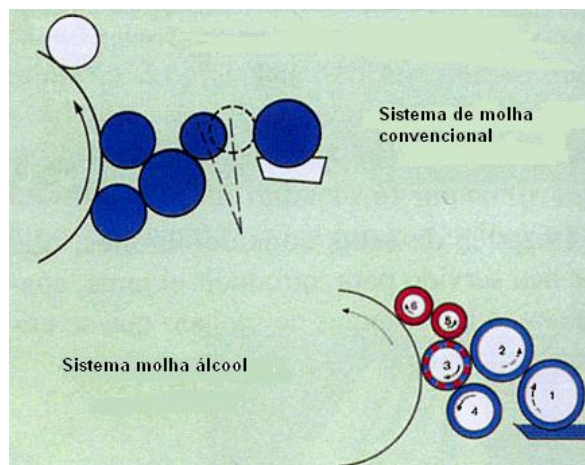


Figura 6 - Ilustração de duas imagens onde são evidentes as diferenças entre sistema convencional e contínuo [retirado Ref. 1].

No sistema álcool - água os rolos do sistema de molhagem devem ter dureza entre 24 e 28 ° Shore A. Quanto mais duro é o rolo , maior a quantidade de solução de molhagem alimentada. Não deverá existir uma pressão excessiva entre o rolo molhador e o rolo cromado (distribuidor) para proporcionar uma transferência adequada [12].

A mesa distribuidora é composta por um rolo metálico com um movimento de vaivém lateral que distribui a solução de molha para os rolos dadores. Este rolo encontra-se em contacto com o doseador, e é, ao contrário do outro, um rolo fixado à máquina. O rolo doseador está colocado por cima do imerso e tem a função de regular a camada de água que é distribuída para a mesa distribuidora. O rolo dador está em contacto directo com a chapa, e é por isso um rolo de material brando, para evitar desgaste e proporcionar uma melhor transferência da solução de molha para a chapa.

Tal como no sistema de tintagem, os rolos de molha também possuem duas regulações, uma contra o distribuidor e outra contra a chapa. A regulação contra o distribuidor permite que seja realizada uma passagem fina e uniforme de solução de molha, assegurando uma transferência uniforme de solução durante toda a impressão. A regulação contra a chapa permite que toda a superfície da chapa seja perfeitamente molhada, ou seja, não deixando excesso de solução de um lado da chapa e favorecendo a secagem do outro lado; evita-se assim o desgaste prematuro da matriz, ou a velatura etc.

A solução de molha é acondicionada num sistema de refrigeração, composto por um depósito de água em circuito fechado, para que esta passe a circular entre a banheira de cada corpo, de modo refrigerado (10 °C é a temperatura aconselhada) A solução irá passar também por um filtro que retira as impurezas trazidas pela acção da impressão.

I.3.1.1 – Tipologias de sistemas de molha

Podemos classificar na actualidade diversos sistemas de molha e agrupá-los em 4 categorias:

- Sistemas sem contacto - usados principalmente no *offset* de rotativa que devido às suas altas velocidades faz com que o rolo dador pulverize a solução.
- Sistema convencional - actualmente usa-se apenas nas máquinas a uma cor de pequeno formato. Este sistema usa unicamente a água. Alguns rolos são revestidos de tecido e o sistema é intermitente, necessitando de dois rolos dadores.
- Sistema água/álcool - sistema com maior implantação. A solução contém 10% de álcool (v/v), aditivos e o restante de água, necessita de refrigeração, funciona de modo contínuo sem revestimento e apenas com um rolo dador.
- Sistema álcool com rolo ponte – idêntico ao água/ álcool mas com a particularidade de as duas baterias (tinta e molha) estarem unidas por um rolo intermédio para criar uma zona de escape quando existe prevalência de uma zona (tinta, água) em relação à outra.

I.3.2 Propriedades e aditivos do sistema de molha

A solução de molha é na sua grande maioria, composta por água à qual se adiciona outros produtos químicos com o objectivo de se obter uma solução aquosa com determinadas características físico-químicas adequadas para um eficiente equilíbrio água-tinta na impressão *offset*.

Uma dessas características é o **grau de dureza** da água e a conseqüente quantidade de sais minerais *duros* que são insolúveis em água e cuja presença em excesso pode traduzir-se em problemas na impressão.

A dureza da água pode classificar-se de 0 °dH a 22 °dH da mais branda até à mais dura. A dureza da água é expressa em graus alemães (dH), ppm ou Mols/litro. Um grau alemão equivale a 10 mg de CaO por litro. Apesar de não ser consensual, encontram-se na literatura recomendações de valores *óptimos*: por exemplo a Huber e a Hartman recomendam valores situados entre os 8 e os 12 °dH [13 e 14] e P. Cerrato do Instituto de Artes Gráficas de Tamariz aconselha valores entre 4 e 14 °dH [1].

Abaixo destes valores (água com baixo grau de dureza) podemos ter problemas de corrosão no interior da máquina de impressão. Acima destes valores os problemas vão desde a formação de impurezas na solução à dificuldade de transferência entre a chapa e o caucho ou entre os rolos.

A dureza da água canalizada depende, em grande medida, da região onde se situa a rede de distribuição, designadamente das características geológicas dos pontos de captação. Assim, muitas vezes, a água distribuída na rede não apresenta valores adequados de dureza. Se a dureza for inferior ao desejável então a resolução do problema consiste em adicionar inibidores de corrosão; por outro lado, se o grau de dureza da água for excessivamente elevado, ela deverá ser previamente tratada, por exemplo com recurso a filtração com resinas.

No que respeita às características de **acidez** do sistema de molha, embora uma vez mais, a escassa literatura sobre o assunto não seja consensual [14-18], é maioritariamente aceite que no sistema de molha a álcool, a solução aquosa deverá ser continuamente controlada de forma a obter um valor de *pH* sempre constante e igual a 5,3 [16]. Apesar do mencionado, algumas soluções trabalham bem a *pH* 4.5, e outras a *pH* 6.5 [12].

A tabela 3 regista alguns dos valores de *pH* referenciados pelos principais fabricantes ou autores de referência.

Tabela 3: Valores de *pH* para a solução de molha sugeridos por diferentes fabricantes.

Fabricante/ Autor	Agfa	Tajamar	Huber	L. V. Roy	Thomas Casparly Brasil	Grafopel	Rossi	tintas metálicas Brasil	Hartman / Sun Chemical
Intervalo de <i>pH</i>	4.7 – 5.4	5 – 6	4.8 – 5.3	4.5 – 5	5.00 – 5.5	4.8 – 5.5	4.5 – 5.5	5.5 – 6.5	4.8 – 5.3

A acidez excessiva afecta o assentamento e a secagem das tintas e causa problemas de decalque, e envernizamento, entre outros. Valores de *pH* muito baixos causam um maior tempo de secagem da tinta, devido à inutilização dos agentes de secagem que a tinta contém, com os consequentes problemas de repinte. Outra das consequências de uma solução de molha excessivamente ácida é o desgaste das chapas (velatura) e de todos os materiais metálicos da máquina de impressão, com relevância para os cilindros do caucho e da chapa. Por outro lado, um *pH* elevado pode ocasionar problemas de precipitação de minerais dissolvidos na água e causar entupimentos.

Assim, a maioria das soluções de molha é tamponada para que o seu *pH* não varie de forma significativa, visto que as chapas exigem valores ácidos de *pH* na sua superfície para garantir o bom desempenho da goma-arábica nas áreas de contragrafismo.

São ainda de salientar como consequência do excesso de acidez os problemas associados a uma distribuição irregular da tinta durante a tiragem, uma vez que a superfície dos rolos cristaliza, por acção do ácido, causando dificuldades de transmissão da tinta.

Estabilizar o pH é, pois, função primordial de um dos aditivos presentes na solução de molha; o pH deverá ser ligeiramente ácido, e estável. Contudo, alguns factores inerentes à impressão favorecem a variação do pH , tais como o pH do próprio papel e/ou as características irregulares da água da rede de distribuição, que contém por si mesma inúmeros aditivos que a tornam adequada ao consumo humano, causam, por vezes, significativas variações nas suas propriedades físico-químicas. Pelos factores descritos, é, pois, essencial o ajuste e a contínua monitorização do pH dos sistemas de molha em impressão *offset*.

A **condutividade** é outra das características físico-químicas que importa ter em conta no estudo de sistemas de molha para impressão *offset*.

A condutividade é a capacidade que determinada solução tem para conduzir corrente eléctrica e que se relaciona com o movimento iónico e consequentemente com a concentração de sais nela dissolvidos.

Na solução de molha, a condutividade é determinada pela qualidade da água usada e pela quantidade e tipo de aditivos.

Ao contrário da crença generalizada entre os impressores, e ao invés do que sucede com os valores de pH , a condutividade da solução de molha não é, em si mesmo, determinante para a imprimibilidade. Isto é, não existe um valor determinado ou intervalo de valores de condutividade adequado e recomendado para um melhor funcionamento da solução de molha [14]. No entanto, diferentes autores e fabricantes [1] aconselham que a solução de molha apresente valores na ordem dos 1500 μS , com base na correlação entre condutividade e concentração de sais (ou outros aditivos) e a presença de impurezas. A condutividade é fortemente influenciada pela presença de alguns aditivos típicos da solução de molha (como é o caso do isopropanol) e pelas impurezas provenientes de tintas e do papel.

Assim, aconselha-se que os valores de condutividade da solução de molha, sejam monitorizados ao longo do processo de impressão, e que os valores de condutividade sejam aproximadamente constantes (variações inferiores a 200 μS) pois essa probabilidade indica que a concentração de aditivos não sofreu alterações significativas e que a solução não contém impurezas. Podemos resumir os problemas de baixa condutividade a:

- a) dificuldades no equilíbrio água-tinta,
- b) entupimentos
- c) tinta agarrada nos rolos cromados.

Com condutividades muito altas, registam-se como principais problemas na impressão *offset* as dificuldades de transferência de tinta, a emulsão e as dificuldades no equilíbrio da tinta - água.

No interior de um líquido, as moléculas interagem entre si daí resultando um equilíbrio estável de uma molécula com as moléculas vizinhas, ou seja, as forças coesivas compensam-se. Entretanto, na superfície do líquido não acontece o mesmo; as moléculas da superfície estão na interface água-ar. Estas apresentam um diferencial de energia por comparação com as moléculas do corpo do líquido, cuja consequência é a formação de um fenómeno que se designa por **tensão superficial**. Entende-se por tensão superficial a quantidade de energia necessária para aumentar a superfície de um líquido por unidade de área.

Um tipo particular de tensão superficial diz respeito à capilaridade que se traduz na formação de *meniscos* côncavos e convexos quando um líquido com determinadas características é colocado num recipiente de um determinado material.

A curvatura de um menisco é côncava quando as moléculas do líquido e as do recipiente têm forças intermoleculares semelhantes e se atraem - é o caso de água num recipiente de vidro. Esta forma surge assim quando as forças de adesão entre as moléculas do líquido e as paredes do recipiente são maiores que as forças de coesão do próprio líquido.

O menisco assume a forma convexa quando as moléculas do líquido interagem preferencialmente entre si do que com as moléculas do recipiente, como é o caso do mercúrio e do vidro, isto é quando as forças de coesão são maiores que as de adesão.

Quanto maior a tensão superficial da água, maior a tendência da sua superfície se acomodar a uma forma esférica e menor será a sua capacidade de humectação (menor a área coberta por uma gota isolada).

A tensão superficial da água pura é cerca de 72 mN m^{-1} (fig. 7). Com esse valor de tensão superficial, o ângulo de contacto entre a água e o alumínio da chapa *offset* é elevado e, portanto, a quantidade de água necessária para humedecer a superfície da chapa é excessiva [12].

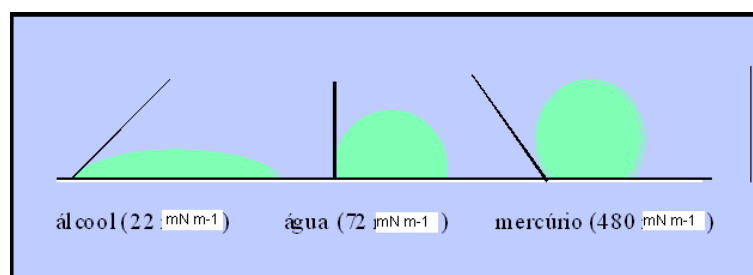


Figura 7 - Diferentes líquidos com diferentes valores de tensão superficial [retirado da Ref. 1]

Assim, é utilizado geralmente um agente tensioactivo, que tem a função de reduzir a tensão superficial da água, permitindo com isto a molha de uma área maior da matriz com a mesma quantidade de água, tendo como resultado o desenvolvimento da impressão com uma menor quantidade de solução de molha (fig. 8).

Desde os anos 80 a Indústria Gráfica usa o isopropanol para diminuir a tensão superficial da solução de molha. Assim, actualmente, é comum na indústria nacional o emprego deste álcool como agente tensioactivo da solução de molha, embora se note presentemente, uma tendência mundial para a substituição deste álcool por outro agente tensioactivo, devido ao facto da sua evaporação libertar compostos orgânicos voláteis prejudiciais para os impressores e outros profissionais da oficina de impressão.

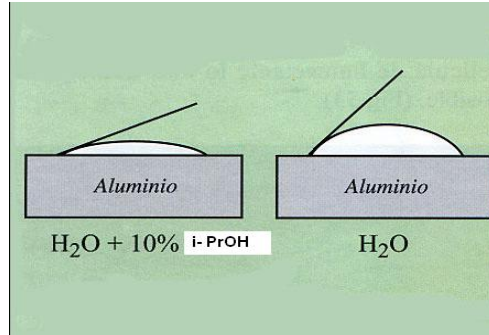


Figura 8 - Imagem de pormenor dos efeitos da diminuição da tensão superficial com a inclusão de isopropanol a 10% na solução de molha [1].

No que concerne à proporção de álcool usado, sabe-se que a tensão superficial da mistura água - álcool varia como mostra a figura 9. A redução da tensão superficial só é significativa até aos 15% de conteúdo de álcool porque a partir desse valor ela mantém-se praticamente inalterada. Por outro lado, o aumento do álcool na solução inutiliza as propriedades secativas da tinta, atrasando a secagem do impresso [1]

Assim, na indústria gráfica nacional é comum usarem-se soluções de molha com 10 % de isopropanol (V/V).

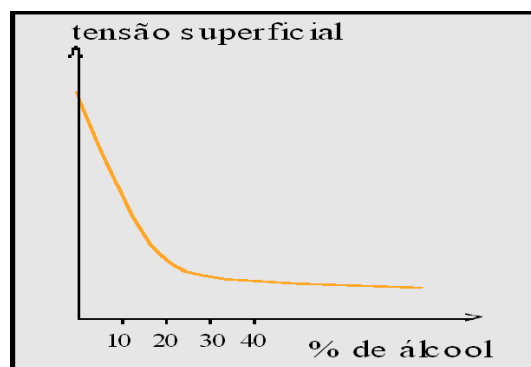


Figura 9 – Variação da tensão superficial em misturas água-álcool [12]

Em síntese, este sistema, devido à utilização do agente tensioactivo, permite ao impressor utilizar menos água para realizar a molha da chapa, possibilitando com isso uma impressão com maior brilho, secagem mais rápida, menor variação de registo

devido à menor dilatação de papel, rápida resposta na regulação do volume de água e requer menos limpeza do que os sistemas convencionais com revestimentos.

O equilíbrio água-tinta é mais rápido, quase instantâneo e uma vez que a água é facilmente conduzida e se distribui melhor pelos rolos, é possível reduzir a quantidade de água aplicada, o que melhora diversos factores de impressão tais como a diminuição do tempo de secagem do impresso e a diminuição da corrosão da máquina de impressão. A adição do isopropanol dispensa também o revestimento dos rolos da molha com tecido. A não utilização de rolos revestidos faz com que haja uma maior limpeza de todos os intervenientes, chapa, caucho, tinta...possibilitando uma impressão mais uniforme em fundos. [1]

A **temperatura** é também uma variável de relevo para um bom funcionamento do sistema de molha. A solução de molha é normalmente refrigerada entre os 8 e os 12 °C na maior parte do seu percurso. A importância do controlo de temperatura prende-se, com a necessidade de minimizar as perdas de álcool por evaporação mas não só. A diminuição de temperatura (para os 12 °C), aumenta a viscosidade da água.

A espessura do filme de um líquido é proporcional à sua viscosidade e assim, quando se diminui a temperatura, a espessura do filme da solução de molha entregue à chapa aumenta. No entanto, no sistema de impressão *offset* pretende-se que a solução de molha entregue à chapa seja um filme homogéneo com a menor espessura possível.

Por outro lado, o aumento de temperatura tem como consequência o aumento da condutividade e a diminuição da tensão superficial de soluções aquosas. É pois necessário encontrar um valor de temperatura de funcionamento que garanta um equilíbrio entre a necessidade de minimizar a evaporação do álcool mas por outro lado permita que a espessura do filme de solução entregue à chapa seja suficientemente pequena e homogénea. É igualmente importante que a solução de molha não sofra grandes oscilações de temperatura a fim de se garantirem comportamentos adequados em termos de condutividade e tensão superficial.

I.3.3 – Substitutos do isopropanol

Como já foi referido, a partir dos anos 80 passou a ser habitual o uso do isopropanol como aditivo por ter a capacidade de reduzir a tensão superficial da água.

Até então os sistemas de molha eram bastante menos complexos do ponto de vista da construção, ou seja, eram sistemas que não implicavam refrigeração e eram menos exigentes do ponto de vista dos equilíbrios físico - químicos e consequentemente menos exigentes em termos de conhecimentos do impressor.

Porém, sem a utilização de álcool a solução de molha era menos estável durante o decurso da impressão e mais difícil de obter a estabilização aquando da sua preparação. Acrescia ainda que era necessária a utilização de rolos revestidos de tecido o que originava operações de limpeza complexas a esses mesmos revestimentos que

diariamente eram obrigatoriamente limpos por ficarem contaminados de tinta. Além disso quando o revestimento ficava gasto era necessário trocar as mangas de tecido por novas, numa operação demorada que implicava retirar a antiga manga e envolver a nova, cosendo com linha as suas pontas.

A impressão apresentava assim, dificuldades de limpeza quando se confrontava com grandes manchas de tinta no impresso; era uma impressão menos limpa e definida com alguma tendência para entupir filetes mais finos de texto e reproduzir menos bem zonas com maior predominância de tinta.

Adicionando o álcool à água esta reduz a resistência à aderência e isso faz com que o funcionamento da máquina de impressão seja mais fácil. O equilíbrio água-tinta, que anteriormente era delicado e moroso é agora atingido quase instantaneamente após a conexão do rolo dador da solução à chapa. Conseguiu-se reduzir também a quantidade de água aplicada e melhorou-se com isso a velocidade de secagem da tinta e eliminou-se a necessidade de revestir os rolos que transmitem a água com mangas de tecido. Melhorou-se também a capacidade da solução de limpar a chapa, Em zonas muito entupidadas de tinta, que eram de difícil limpeza, com o uso do álcool são agora facilmente limpas e bem impressas. O custo do álcool não é particularmente relevante, uma vez que a solução de molha contém entre 10 a 12% de álcool e o seu preço não pesa de maneira significativa no custo final do impresso.

Apesar das óbvias vantagens e melhoria do funcionamento global quando se usa o isopropanol como aditivo, o seu maior *handicap* relaciona-se com questões ambientais, por pertencer à categoria de compostos orgânicos voláteis (VOC's) que prejudicam o ambiente tendo também uma elevada toxicidade, o que implica questões de segurança adicionais durante o uso na oficina de impressão. As suas características inflamáveis constituem também um aspecto negativo para a manipulação deste produto em ambientes onde por vezes a temperatura ambiente é alta e onde são inúmeras as operações mecânicas. Por outro lado, a sua reciclagem e o seu armazenamento são perigosos e dispendiosos.

É portanto natural que comecem a surgir substitutos deste álcool, que no início eram substitutos parciais, visto que apenas conseguiam baixar a sua proporção até aos 3 a 5% aproximadamente. Contudo, a pressão ambiental cada vez mais exigente [19], aliada à forte subida do preço por litro do álcool nos últimos anos, desencadeou o investimento na investigação de produtos para substituição total do álcool.

Existem diversos produtos no mercado com diferentes graus de sucesso, porque apesar de tudo, as máquinas estão preparadas para funcionar com álcool e a sua eliminação mantendo todas as condições anteriores (máquina, rolos, água, temperatura...) obriga a perda de alguma funcionalidade.

É por isso comum que existam alguns problemas adicionais aquando da eliminação do álcool principalmente relacionados com o aumento da tensão superficial.

Neste estudo avaliou-se a performance de um substituto comercial (*FOUNTAIN CONCENTRATE 3551 PLUS 2*) de isopropanol [20].

Em síntese os substitutos do álcool têm algumas vantagens: são menos voláteis, implicam menos consumo (cerca de 5%), não são tóxicos nem prejudiciais ao ambiente, e não são inflamáveis.

Por outro lado, têm como desvantagens: a maior dificuldade de passagem de rolo para rolo. Para adaptar uma máquina de impressão à eliminação do álcool é necessário garantir que os rolos estão em perfeitas condições superficiais, podendo ainda em alternativa usar-se rolos revestidos com uma finíssima camada de cerâmica que consegue ela própria reduzir a tensão superficial da água.

No decurso das pesquisas para o desenvolvimento de produtos substitutos do álcool na impressão *offset*, foi desenvolvida uma nova tecnologia: o *offset a seco*.

Nos anos 80 surgiram chapas que dispensavam o uso da molha (fig. 10). A chapa era composta por zonas de silicone que repeliam a tinta por efeitos químicos com a temperatura controlada. [7] Apesar de eliminar alguns problemas decorrentes da impressão com molha como a variação da tonalidade relacionada com as variações químicas da água e mudanças de temperatura, este sistema não teve o sucesso que se esperava, principalmente devido ao custo elevado das chapas que o sistema exigia, e à relação custo/benefício que oferecia.

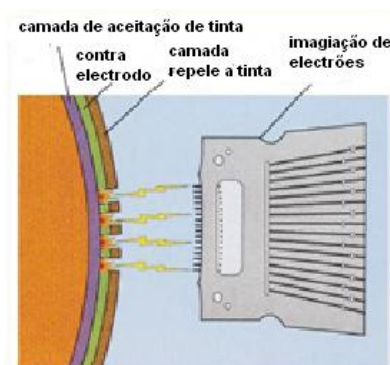


Figura 10 - Imagem de gravação de chapas waterless [7].

I.3.4 – Características ideais para o funcionamento do sistema de molha

Procurando averiguar as práticas correntes na indústria gráfica relativamente aos cuidados de tratamento e manutenção da solução de molha na impressão *offset* realizou-se uma recolha de informação junto a oito empresas gráficas características deste tipo de

actividade económica. Tal recolha baseou-se num breve inquérito (anexo 1), completado com a condução de entrevistas.

Os resultados obtidos permitiram constatar que:

- O período de limpeza mais usado é o semanal
- A propriedade mais controlada é o pH, seguida da quantidade de álcool usada
- A justificação para a alteração da dosagem na chapa ou modificação do conteúdo da solução relaciona-se com factores de interacção do papel, tintas ou temperatura.

Pode assim concluir-se pelas respostas dadas que o sistema de molha exige normalmente alguma atenção por parte das empresas relativamente ao seu funcionamento. Embora estas não tenham relatado grandes dificuldades de impressão em resultado do uso do sistema tradicional, nota-se contudo que a substituição total ou parcial do álcool por um aditivo é uma prática cada vez mais usada.

Para finalizar este capítulo parece útil enumerarem-se as características físico-químicas recomendadas e os aspectos a ter em conta para um bom funcionamento de um sistema de molha para impressão *offset*:

- a) Temperatura da oficina de impressão *offset* entre os 20 a 25 °C e da solução de molha no interior da máquina entre os 8 a 12 °C; humidade relativa do ar entre 60% e 70%;
- b) Aditivos adequados ao controlo de pH, anti-fungos e anti-corrosão, com estabilização dos valores de pH da solução de molha entre 4.5 e 5.5;
- c) Manutenção da condutividade entre 600 e 1500 $\mu\text{S cm}^{-1}$; leituras estáveis com uma variação inferior a 200 $\mu\text{S cm}^{-1}$;
- d) Tensão superficial da solução de molha adequada de modo a que se cubra a maior área de chapa com a menor quantidade de solução possível;
- e) Distribuição e uniformidade da água entregue à chapa (espessura⁴ aproximada de 2 μm);
- f) Flexibilidade na entrega - possibilidade de adaptar a entrega da água em zonas diferentes;

⁴ S.N. Silva *Sistemas de Molhagem. Mitos e Verdades*, Tecnologia Gráfica, 5 Junho 2009; disponível em http://www.revistatecnologiagrafica.com.br/index.php?option=com_content&view=article&id=231:sistemas-de-molhagem-mitos-e-verdades&catid=46:como-funciona&Itemid=183, acedido em Outubro 2010.

- g) Garantia de regularidade - é impossível manter a chapa limpa se a entrega da água não for estável;
- h) Rapidez - rapidez de reacção de limpeza da chapa simplifica a impressão;
- i) Limpeza - A limpeza é um factor primordial de um bom sistema de molha. Uma boa manutenção e uma regular limpeza do sistema asseguram um bom funcionamento do mesmo. É recomendável a limpeza diária dos rolos da bateria da molha, a limpeza regular da banheira e a limpeza de filtros, depósito e tubagens;
- j) Vigilância - verificar com regularidade os níveis de pH , condutividade, tensão superficial e dureza da água, assim como trocar a solução regularmente quando esta atingir valores altos de condutividade ou apresentar dificuldades na limpeza da chapa.
- k) Disponibilidade de equipamento e produtos – equipamentos de medição (condutivímetros, medidor de pH , termómetro, aerómetro) e produtos adequados à limpeza.

II COMPONENTE EXPERIMENTAL

II.1 Técnicas e equipamentos usados

A componente experimental do presente trabalho foi realizada nos laboratórios de química do ISEC entre os meses de Maio e Setembro de 2010.

Foram realizadas ensaios visando a caracterização físico-química do sistema de molha e para este efeito, foram conduzidas experiências para a obtenção dos valores de pH , de condutividade, de tensão superficial e de densidade das soluções estudadas.

Todas as experiências foram executadas sob controlo de temperatura a 25.0 °C, usando-se para o efeito um banho termostático (fig. 11), Marca Memmert, Modelo WB22, com sistema termoregulador operacional entre 5 e 95 °C e uma precisão de ± 0.1 °C. O banho foi previamente calibrado com recurso a um sensor de temperatura Marca Crison, Micro pH 2201 (anexo 2).

A temperatura ambiente oscilou entre os 23.5 °C e os 25.7 °C.

Na componente laboratorial fora determinada 116 grandezas de valores experimentais de variadas soluções puras ou misturas aquosas águas/aditivo, tendo-se realizado para cada uma delas, em regra, entre 6 a 10 ensaios.



Figura 11 – Banho com controle de temperatura acoplado, onde foram colocadas as soluções a termostatar durante 10 a 15 minutos. [21].

II.1.1 Potenciometria

As características acídicas de uma solução podem ser determinadas com recurso à grandeza físico-química, pH , definida de acordo com a equação 1:

$$pH = -\log\left(a_{H^+}\right) \quad [\text{eq. 1}]$$

onde a_{H^+} representa a actividade dos hidrogeniões (expressa em mol dm^{-3}). A concentrações baixas, a actividade aproxima-se dos valores de concentração, pelo que a eq. [1] toma a forma $pH = -\log ([H^+])$.

As medições de pH podem ser efectuadas com um medidor de pH que consiste num eléctrodo acoplado a um potenciómetro.

A medida de pH baseia-se na transformação do sinal eléctrico obtido com um eléctrodo indicador (de vidro) que é comparado com o de um eléctrodo de referência. O sinal eléctrico é proporcional à actividade dos iões hidrogénio presentes de acordo com a lei de Nernst. O potencial do eléctrodo de vidro depende directamente do pH da solução e o eléctrodo de referência tem um potencial constante que é usado como referencial na comparação com o obtido pelo eléctrodo indicador.

Os ensaios potenciométricos foram realizados num medidor de pH de marca Crison, modelo Meter GLP22, operacional numa gama entre -2 e 16 unidades de pH (u. pH)

com uma resolução ajustável entre de 0.1 e 0.001 u. *pH* e com erro menor que 0.005 u. *pH* (fig. 12). Este equipamento opera numa gama de temperatura entre -20 e 150 °C e contém um sistema automático de compensação de temperatura actuante durante as leituras de *pH*.

Foi usado um eléctrodo marca Crison, número de catálogo 52-02 [22], adequado para medições em soluções aquosas. Com um sistema de referência Ag/AgCl, o eléctrodo opera numa gama 0 a 12 u. *pH* e num intervalo de temperatura de 0 a 80 °C.

Uma vez ligado o aparelho, iniciavam-se as experiências com a calibração automática do eléctrodo usando para o efeito as soluções tampão Marca Crison com *pH* 7 e 4. Feita a calibração, dava-se início às leituras dos valores de *pH* das soluções previamente termostatzadas a 25.0 °C.



Figura 12 - Medidor de *pH*, Crison modelo Meter GLP22.

Para executar a medição do *pH* introduz-se o eléctrodo num recipiente com a amostra e espera-se que a leitura estabilize - o que é indicado pelo aparelho com um sinal sonoro - momento em que o valor final aparece no ecrã.

Cada leitura demora em média 20 a 30 segundos e foram intercaladas com a lavagem do eléctrodo com água destilada entre cada medição. Foram executadas 10 leituras para cada solução.

Nas duas primeiras amostras (A1 e A2) as leituras de *pH* foram efectuadas com as soluções dentro do banho de termostatização e repetidas fora do banho, não se verificando qualquer diferença no valor de *pH* medido, pelo que as restantes medições foram efectuadas com as soluções fora do banho depois de termostatzadas.

II.1.2 Condutimetria

A condutividade (σ) é uma medida da facilidade de condução de corrente eléctrica [23] Definida como o inverso da resistividade (ρ), relaciona-se com a resistência (R) de acordo com a eq. [2], onde a representa a constante de célula que é definida pela razão entre a distância e a área entre os seus eléctrodos.

$$\sigma = \frac{a}{R} \quad [\text{Eq. 2}]$$

Assim, para uma constante de célula fixa, a condutividade de uma solução, habitualmente expressa em $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (ou S cm^{-1}), é inversamente proporcional à resistência da solução. A condutividade de uma solução resulta do somatório das condutividades de todos os iões presentes e depende consequentemente da concentração da solução, bem como da velocidade do movimento iónico sujeito a uma determinada força electromotriz. Em regra, a condutividade de soluções aumenta com a temperatura. O estudo da condutividade de soluções de molha de impressão *offset* foi efectuado medindo-se a resistência das amostras em análise e aplicando-se a equação anterior.

As leituras de resistência das soluções estudadas foram efectuadas numa ponte digital Stanford Research Systems, modelo SR720 (fig. 13), com uma precisão de base de 0.05% e 5 frequências de teste (100Hz, 120Hz, 1kHz, 10kHz e 100kHz). O medidor LCR lê valores de resistência numa gama de $10^{-4} \Omega$ a $2000 \text{ M}\Omega$. O aparelho dispõe de três velocidades de medidas (*slow, medium e fast*) podendo efectuar até 20 leituras por segundo à frequência de teste de 1kHz. O aparelho é operacional entre 0 e 35 °C com humidade relativa menor que 85%, sendo a temperatura de operação recomendada de $23 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$.

O valor de resistência medido resultou de médias aritméticas automáticas (de 2 a 10 leituras consecutivas) e a operação em modo *Average* permitiu aumentar o rigor da medição por cancelamento de erros aleatórios e de ruído.



Figura 13 – Medidor LCR [24].



Figura 14 – Célula de Condutividade

Usaram-se células de condutividade da marca Sentek modelo K10 (fig. 14), operacionais até aos 50 °C. As células têm dois eléctrodos rectangulares de platina revestidos com negro de platina nas faces internas. O corpo da célula é em vidro e foram usadas para leituras de resistências de soluções colocadas no interior de um tubo de vidro de dimensões ajustadas ao corpo da célula. A constante da célula usada no presente trabalho tem o valor⁵ de 1.02 cm⁻¹ a 25.0 °C.

Para a execução da leitura da resistência colocou-se a amostra termostalizada no interior do tubo cilíndrico e mergulhou-se nela a célula. Este conjunto era colocado no interior do banho e aguardou-se pelo tempo de estabilização. Esse valor é disponibilizado no ecrã do aparelho após uma espera de 3 a 4 minutos. As medições foram efectuadas em modo *trigger*, para se obterem valores mais estáveis. Por cada solução a medição foi feita 6 vezes, sempre a 25.0 °C; após a medição o material usado (célula e tubo) foram lavados abundantemente com água destilada.

II.1.3 Densimetria

A determinação das densidades das amostras em estudo foi efectuada usando um picnómetro de 25 cm³ (fig. 15), sendo as pesagens efectuadas numa balança analítica da marca Metler Toledo, modelo AG 104, com calibração interna, e precisão de ± 0.1 mg.

A densidade das soluções, expressa em g cm⁻³, foi determinada com recurso à equação 3, onde *m* representa a massa da solução determinada experimentalmente e *V* o volume da solução que foi sempre de 25 cm³ (volume do picnómetro).

$$d = \frac{m}{V} \quad [\text{Eq. 3}]$$

⁵ A constante de célula foi determinada previamente pelo Grupo de Estrutura e Reactividade.



Figura 15 - Picnómetro usado na determinação de densidades.

Para se medir a massa usou-se o picnómetro começando por pesá-lo, vazio e com a tampa colocada, 6 vezes na balança, previamente calibrada. Após essa pesagem, voltou-se a pesar o picnómetro, mas desta vez com a amostra. Verificou-se sempre que o picnómetro se encontrava bem lavado, com água destilada, e também bem seco por fora, já que era necessário transbordar a solução para ocupar até ao topo o picnómetro.

Cada solução foi pesada seis vezes. A realização das pesagens obrigava a cuidados extremos de manuseamento para não destabilizar a balança; o picnómetro com a solução era colocado no interior da balança e seguia-se um período de espera (entre 6 a 8 segundos) para fazer a leitura final da massa que era então registada.

II.1.4 Tensiometria

Uma molécula no interior de um líquido está rodeada por outras moléculas e é em média atraída de igual modo em todas as direcções, sendo a força resultante que actua sobre ela nula. Nas moléculas da região superficial, na interface líquido – ar, a força resultante não é nula, mas antes assume determinado valor e tem direcção e sentido para o interior do líquido (fig.16).

Como resultado dessas forças, a superfície do líquido tende a contrair para formar a menor área (forma esférica), a que corresponde a **menor** energia.

A tensão superficial (γ) é o trabalho por unidade de área necessário para quebrar ou modificar a forma assumida pela interface. As unidades de medida de tensão superficial no S.I. são o N m^{-1} (ou J m^{-2}).

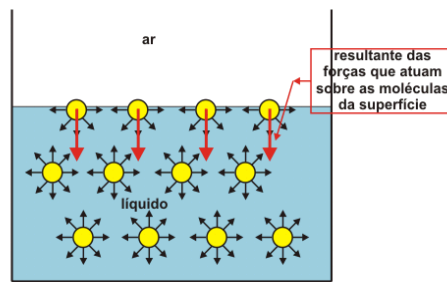


Figura 16 – Esquema representativo de forças actuantes sobre as moléculas de um líquido.

Um dos métodos para a determinação da tensão superficial é a ascensão num tubo capilar: quando um líquido de massa volúmica ρ sobe a uma altura h num tubo capilar de raio r , o peso da coluna líquida é equilibrado pelas forças de tensão superficial que actuam em torno de circunferências de contacto entre o líquido e o tubo. Esta relação permite a determinação da tensão superficial de acordo com a equação 4.

$$\gamma = \frac{g \rho h r}{2} \quad [\text{Eq. 4}]$$

onde g é a aceleração gravítica (9.8 m s^{-2}).

Uma relação mais rigorosa que tem em consideração o peso do líquido acima do nível h , e que se deve usar em tubos capilares finos onde a forma superior do *menisco* se pode considerar esférica para o caso da água e da maioria dos líquidos orgânicos, é traduzida pela equação 5, onde as variáveis têm o mesmo significado atribuído anteriormente:

$$\gamma = \frac{r \left(h + \frac{r}{3} \right) \rho g}{2} \quad [\text{Eq. 5}]$$

No presente trabalho os estudos tensiométricos iniciaram-se com a determinação do raio do tubo capilar, realizando-se para o efeito experiências de elevação capilar de 2 líquidos com tensão superficial conhecida – metanol e isopropanol – a $25.0 \text{ }^\circ\text{C}$, e por aplicação da relação 5 foi determinado o raio do tubo.

Uma vez conhecido o raio do tubo capilar procedeu-se à determinação da tensão superficial das amostras em estudo.

O dispositivo experimental é constituído por um tubo capilar com uma escala (em cm) gravada na sua superfície exterior, o qual é inserido num tubo cilíndrico de vidro que

contém a amostra (fig.17). A junção é selada com uma rolha de borracha que contém um orifício por onde se insere um outro tubo de borracha ao qual é acoplado uma *pompette* para alterar o equilíbrio. A parede posterior do tubo cilíndrico foi forrada com velcro preto para facilitar a leitura da escala.



Figura 17 - Tubo cilíndrico com tubo capilar no interior.

Depois das soluções preparadas e devidamente termostalizadas a 25.0 °C retirou-se a solução e colocou-se a mesma no tubo cilíndrico (usou-se em todas as experiências a mesma porção de amostra – 10 cm³) até à marca indicada. Fechou-se de seguida a tampa, garantido que o tubo capilar mergulhava na solução sempre à mesma altura. De seguida, com uma *pompette* foi injectado ar na solução, destabilizando o seu equilíbrio e então aguardaram-se 5 minutos, com as soluções mergulhadas no banho termostático para garantir a estabilidade da temperatura a 25.0 °C. Passados os 5 minutos era lida a altura, (em cm), do líquido no interior do tubo capilar, garantindo que esta era estável e que portanto o tubo não continha ar no seu interior. A experiência foi repetida 10 vezes para cada solução, acautelando-se sempre a estabilidade da temperatura da solução.

II.2 Reagentes e Soluções

A tabela 4 sistematiza as principais características físico-químicas dos reagentes usados.

Tabela 4 - Principais características físico-químicas dos reagentes usados.

Reagente	Marca / Fornecedor	Características físico-químicas
Metanol	Merck	M. M. = 32.04 g mol ⁻¹ Densidade = 0.791 g cm ⁻³ (25 °C) Tensão superficial [25] = 22.07 mN m ⁻¹ (25 °C) Grau de pureza = 99.8 %
Isopropanol	PRONALAB	M. M. = 60.1 g mol ⁻¹ densidade [26] = 0.785 g cm ⁻³ (25 °C) tensão superficial [26] = 23.3 mN m ⁻¹ (25 °C)
FOUNTAIN CONCENTRATE 3551 PLUS 2 (substituto do isopropanol)	PRISCO	Composição [20]: aditivos não perigosos e 2-butoxietanol (20 a 30 %); propano-1,2-diol (10 a 20 %). Densidade = 1.020 g cm ⁻³ (20 °C)

Tabela 4 - Principais características físico-químicas dos reagentes usados (continuação).

Combifix – XL (estabilizador de pH)	HUBER	Composição [27]: Mistura aquosa contendo tampão (5 a 5.3 u. pH) hidrofílicos, surfactantes, agentes antimicrobianos, álcoois e aditivos). Densidade = 1.01 gcm ⁻³ ; pH = 4.3
Água canalizada da rede distribuição da região Lisboa	EPAL [28]	pH = 7.1 a 8.46 Condutividade = 111 a 554 µS/cm (20 °C) Dureza total (CaCO ₃) = 40.2 a 259 mg/L

Na tabela 5 são indicadas as amostras estudadas no presente trabalho. As misturas foram preparadas por volumetria.

Tabela 5 – Misturas aquosas usadas.

Misturas Água/i-PrOH		Misturas Água/Combifix –XL	
A1	Mistura aquosa a 2.5% de álcool	C1	Mistura aquosa a 2.5% de Combifix
A2	Mistura aquosa a 5% de álcool	C2	Mistura aquosa a 5% de Combifix
A3	Mistura aquosa a 7.5% de álcool	C3	Mistura aquosa a 7.5% de Combifix
A4	Mistura aquosa a 10% de álcool	C4	Mistura aquosa a 10% de Combifix
A5	Mistura aquosa a 12.5% de álcool	C5	Mistura aquosa a 12.5% de Combifix
A6	Mistura aquosa a 15% de álcool	C6	Mistura aquosa a 15% de Combifix
A7	Mistura aquosa a 30% de álcool	C7	Mistura aquosa a 30% de Combifix
A8	Mistura aquosa a 40% de álcool	C8	Mistura aquosa a 40% de Combifix
A9	Mistura aquosa a 60% de álcool	C9	Mistura aquosa a 60% de Combifix
Misturas Água/ Fountain Concentrate		Misturas correspondentes a Soluções de Molha <i>offset</i>	
F1	Mistura aquosa a 5% Fountain	S1	Solução de Molha de laboratório Mistura aquosa a 3% Combifix e 10% de isopropanol
F2	Mistura aquosa a 7.5% Fountain	S2	Solução de Molha Real recém preparada: Mistura aquosa a 3% Fountain e 5% de isopropanol
F3	Mistura aquosa a 10% Fountain	S3	Solução de Molha Real com 2 semanas de uso em impressora <i>offset</i> Mistura aquosa a 3% Fountain e 5% de isopropanol
F4	Mistura aquosa a 20% Fountain	---	----

Foram ainda determinados os valores experimentais de pH, condutividade, tensão superficial e densidade de 5 soluções de isopropanol, metanol, fountain Concentrate; combifix e água da rede de distribuição.

Foram estudadas 3 tipos de soluções de molha adequadas à impressão *offset*: solução de molha “convencional” preparada em laboratório (S1) com a constituição indicada na tabela 5; solução de molha real recém preparada e antes de ser usada (S2) contendo 92% de água, 5% de isopropanol e 3% Fountain (substituto do álcool); solução de molha real (S3) com constituição idêntica a S2 mas com duas semanas de uso contínuo numa máquina de impressão *offset* a 4 cores da marca Heidelberg, modelo SpeedMaster, correspondendo a cerca de 160h de produção com uma tiragem de 320 000 folhas.

III. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Ao longo do presente capítulo são apresentados e analisados os resultados obtidos neste estudo. Os dados experimentais *em bruto* apresentam-se no Anexo 3.

Para cada grandeza experimental foi calculado o valor médio associado a cada uma das soluções mistas estudadas, tendo sido efectuados um mínimo de 5 ensaios para cada mistura.

Como critério de aceitação/rejeição de dados experimentais usámos o teste de Grubbs [29] Este teste estatístico, usado para situações de $5 \leq n \leq 30$, onde n representa o número de observações, assenta na determinação do valor do parâmetro G (eq. 6) calculado a partir da média (\bar{x}) e do desvio padrão (s) determinados previamente. O valor de G calculado é então comparado com valores tabelados. Apresentam-se no anexo 4 os valores tabelados do teste de Grubbs para um nível de probabilidade de 95%, bem como os resultados obtidos para cada um dos ensaios realizados.

$$G_{calc} = \frac{|valor\ suspeito - \bar{x}|}{s} \quad [Eq. 6]$$

Se $G_{calc} > G_{tab.}$ → Rejeitar o valor suspeito

Se $G_{calc} \leq G_{tab.}$ → Aceitar o valor suspeito

III.1 Medidas de pH

Foram efectuados pelo menos 9 ensaios de leituras do valor de pH de cada uma das soluções analisadas.

A tabela 6 regista o valor médio do pH e o respectivo desvio padrão para cada solução.

Tabela 6: Valores médios de pH e respectivos desvios padrão para as soluções em estudo (a 25.0 °C).

	% Co-solvente	pH ± s	n		% Co-solvente	pH ± s	N
Misturas água / i-PrOH				Misturas água /Combifix –XL			
A0	0	8.10 ± 0.05	9	C0	0	8.10 ± 0.05	9
A1	2.5	7.95 ± 0.01	10	C1	2.5	4.59 ± 0.01	10
A2	5.0	8.12 ± 0.07	10	C2	5.0	4.44 ± 0.01	10
A3	7.5	8.06 ± 0.10	10	C3	7.5	4.38 ± 0.01	9
A4	10.0	8.07 ± 0.06	10	C4	10.0	4.36 ± 0.01	9
A5	12.5	7.85 ± 0.06	10	C5	12.5	4.66 ± 0.01	10
A6	15.0	7.96 ± 0.06	10	C6	15.0	4.48 ± 0.03	10
A7	30.0	7.20 ± 0.08	10	C7	30.0	4.48 ± 0.03	10
A8	40.0	7.35 ± 0.03	9	C8	40.0	4.50 ± 0.01	10
A9	60.0	7.43 ± 0.03	10	C9	60.0	4.54 ± 0.01	10
A10	100.0	7.39 ± 0.01	10	C10	100.0	4.33 ± 0.02	10
Misturas água/ Fountain Concentrate				Soluções de Molha			
F1	5.0	4.27 ± 0.00	9	S1	10% <i>i</i> -PrOH + 3%Combifix	4.78 ± 0.01	10
F2	7.5	4.22 ± 0.01	10	S2	5% <i>i</i> -PrOH + 3%Fountain (Nova)	4.51 ± 0.02	10
F3	10.0	3.87 ± 0.02	10	S3	5% <i>i</i> -PrOH + 3%Fountain (2 Semanas)	4.47 ± 0.02	10
F4	20.0	4.36 ± 0.01	9	-	---	---	---
F5	100.0	4.50 ± 0.01	9	-	---	---	---

Os erros relativos das medidas de acidez das soluções em estudo oscilam entre 0.1 e 1.2%, o que revela bem a reprodutibilidade das medidas efectuadas.

Como demonstram os resultados expressos na tabela 6, a água de distribuição de rede apresenta propriedades básicas (pH = 8.1) com valores concordantes com os indicados pelo distribuidor (EPAL vd. tabela 4). A adição de *i*-PrOH à água não afecta de forma muito significativa as suas características ácido-base (fig.18), mantendo-se o pH

aproximadamente constante ao longo de todo o intervalo de variação da concentração de i-PrOH. Esta observação é consistente com o facto de este álcool apresentar características neutras ($pH \sim 7$) e, por outro lado, com o facto de não sofrer reacção com a água⁶.

De acordo com informações do fabricante (tabela 4), o estabilizador de pH Combifix contém uma solução tampão que regula a acidez para valores de pH entre 5 e 5.3. Assim, a adição deste estabilizador de pH à água corrente confere à solução características acídicas ficando as misturas com uma acidez praticamente inalterada quando a proporção do co-solvente varia entre 2.5 e 100% (v/v).

Uma vez que as misturas aquosas de isopropanol mantêm as propriedades básicas da água de distribuição da rede, a preparação da solução de molha para impressão *offset* implica a necessidade de adição de, pelo menos, um 3º elemento (estabilizador de pH), de modo a que a mesma adquira valores compatíveis com as características ácidas que se sabem ser necessárias para um impresso de qualidade.

Em contrapartida, a adição de solução Fountain altera as propriedades ácido-base da água de rede, conferindo-lhe um carácter acentuadamente ácido ($pH \sim 4$), e ligeiramente mais ácido do que no caso da mistura água/Combifix tal como preconizado para soluções de molha em impressão *offset*. Embora a ficha técnica [20] fornecida pelo fabricante do produto Fountain não seja elucidativa sobre a composição deste produto, antevê-se que ele, além dos substitutos do isopropanol, possa incluir também um estabilizador dos níveis de pH uma vez que as soluções de molha S2 e S3 mantêm a acidez praticamente inalterada.

Os valores da tabela 6 e representados na figura 19 mostram que as propriedades acídicas da solução de molha convencional (S1) são um pouco menos acentuadas do que as que se obtêm com o substituto do álcool, quer para a solução recém-preparada (S2) quer após as 2 semanas de uso (S3). Não se detecta diferença expressiva na acidez das soluções S2 e S3. Estas observações mostram que a introdução do substituto do álcool (3% Fountain) não altera de forma significativa as propriedades de acidez da solução de molha convencional.

⁶ Excepto em condições ácidas onde a hidrólise de álcoois secundários origina os respectivos alcenos.

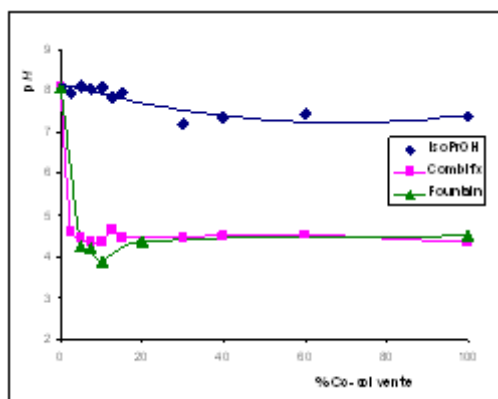


Figura 18 – Variação dos valores de pH para as misturas aquosas analisadas a $25.0\text{ }^{\circ}\text{C}$. As linhas no gráfico são ajustes aos dados experimentais (água/*i*-PrOH) ou união dos pontos experimentais.

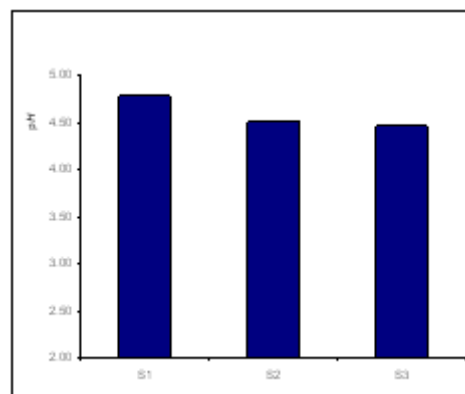


Figura 19 – Valores de pH para as soluções de molha analisadas, a $25.0\text{ }^{\circ}\text{C}$.

O uso contínuo da solução de molha S2 durante 2 semanas com um total de 160h de produção e com uma tiragem aproximada de 320 000 folhas, produziu uma variação de apenas -1.1% nas características acídicas da solução o que demonstra a robustez desta mistura ternária na regulação dos seus níveis de pH .

III.2 Medidas de Condutividade

Procurando analisar em que medida cada um dos constituintes das soluções de molha contribuem para a condutividade destas soluções, foi determinada a condutividade das misturas em estudo, usando para o efeito os valores experimentais de resistência e aplicando a equação 2 para obter os respectivos valores de condutividade.

A tabela 7 sistematiza os valores médios obtidos e correspondentes desvios padrão.

Os erros relativos das medidas de condutividade das soluções em estudo oscilam entre 0 e 10%.

Os valores de condutividade da água de rede estão dentro do intervalo indicado pelo distribuidor (tabela 4).

Tabela 7: Valores médios de condutividade (σ) e respectivos desvios padrão das soluções em estudo (a $25.0\text{ }^{\circ}\text{C}$).

		%	$\sigma \pm s$	n			%	$\sigma \pm s$	n
		Co-solvente	$/\mu\text{S cm}^{-1}$				Co-solvente	$/\mu\text{S cm}^{-1}$	
Misturas água / isopropanol				Misturas água /Combifix –XL					
A0	0	327.41 ± 3.58	7	C0	0	327.41 ± 3.58	10		
A1	2.5	283.95 ± 4.18	7	C1	2.5	$1\ 522.38 \pm 5.32$	10		
A2	5.0	224.00 ± 21.77	10	C2	5.0	$2\ 572.63 \pm 5.76$	10		
A3	7.5	215.9 ± 20.40	10	C3	7.5	$3\ 951.10 \pm 41.62$	10		
A4	10.0	216.01 ± 5.18	7	C4	10.0	$4\ 723.91 \pm 35.51$	10		
A5	12.5	207.20 ± 5.84	8	C5	12.5	$5\ 690.39 \pm 55.67$	10		
A6	15.0	176.34 ± 9.95	7	C6	15.0	$6\ 470.98 \pm 45.97$	10		
A7	30.0	---	---	C7	30.0	$11\ 809.67 \pm 11.84$	10		
A8	40.0	61.78 ± 0.49	23	C8	40.0	$14\ 951.76 \pm 36.53$	9		
A9	60.0	31.52 ± 0.12	10	C9	60.0	$19\ 756.62 \pm 67.96$	10		
A10	100.0	7.52 ± 0.16	7	C10	100.0	$39\ 001.82 \pm 550.4$	10		
Misturas Água/ Fountain Concentrate				Soluções de Molha					
F1	5.0	$1\ 911.64 \pm 5.30$	16	S1	10% <i>i</i> -PrOH + 3%Combifix	$1\ 461.55 \pm 4.28$	9		
F2	7.5	$2\ 734.26 \pm 23.32$	24	S2	5% <i>i</i> -PrOH + 3%Fountain (Nova)	$1\ 739.41 \pm 4.06$	6		
F3	10.0	$3\ 472.52 \pm 71.06$	28	S3	5% <i>i</i> -PrOH + 3%Fountain (2 Semanas)	$4\ 335.69 \pm 52.10$	7		
F4	20.0	---	---	-	---	---	---		
F5	100.0	$11\ 692.30 \pm 76.05$	19	-	---	---	---		

O aumento da concentração do álcool na solução aquosa conduz a um decréscimo significativo da condutividade. A tabela 7 mostra, no entanto, que as misturas água/*i*-PrOH entre 5% e 12.5% de álcool apresentam valores de condutividade dentro da mesma ordem de grandeza (em torno de $210 \mu\text{S cm}^{-1}$), diminuindo a capacidade condutora para concentrações mais elevadas de *i*-PrOH até ao valor mínimo de condutividade apresentado pelo *i*-PrOH ($7.52 \mu\text{S cm}^{-1}$).

A solução de Combifix apresenta valores de condutividade muito elevados ($39\ 000 \mu\text{S cm}^{-1}$) consistente com as suas características de solução tampão entre 5 e 5.3 u.pH. Estas soluções têm na sua composição um ácido fraco e um sal (derivado da respectiva base conjugada) e a conseqüente existência de iões em solução justificam os seus valores de condutividade.

Assim, as misturas água/Combifix apresentam um aumento da condutividade em função do aumento da concentração deste co-solvente (fig. 20).

Embora as informações do fabricante sejam omissas relativamente à composição completa da solução Fountain, como já foi referido, espera-se que ela contenha compostos ionizáveis, uma vez que se observam valores de condutividade elevados nesta solução (cerca de $11\,700\ \mu\text{S cm}^{-1}$). As misturas água/Fountain apresentam valores de condutividade que crescem em função do aumento da concentração do co-solvente.

A figura 21 representa a condutividade das 3 soluções de molha em estudo. Como se pode verificar a partir dos dados da tabela 7, a solução de molha convencional (S1) e a com o substituto de álcool, a solução (S2), apresentam ambas valores de condutividade relativamente próximos entre si (1462 e $1739\ \mu\text{S cm}^{-1}$) e sem diferenças significativas em termos do que se espera para o normal desempenho de uma solução de molha para impressão *offset*. Consequentemente, conclui-se que a introdução do substituto do álcool (3% de Fountain) não produz alterações muito significativas na condutividade relativamente à solução de molha convencional.

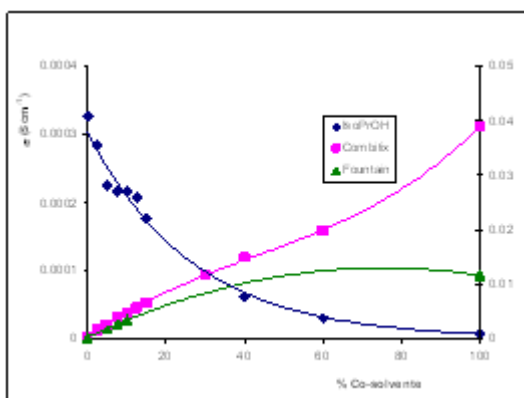


Figura 20 – Variação da condutividade para as misturas aquosas analisadas a $25,0\ ^\circ\text{C}$. As linhas no gráfico são ajustes aos pontos experimentais.

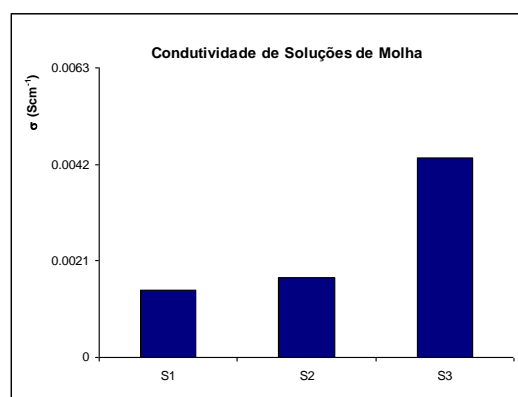


Figura 21 – Condutividade para as soluções de molha analisadas a $25,0\ ^\circ\text{C}$.

Verifica-se no entanto que o uso da solução de molha durante o processo de produção em impressão *offset* produz alterações muito expressivas na sua condutividade. Assim, a solução de molha S3, apresenta características condutoras que correspondem a um

aumento de 149 % relativamente ao valor da condutividade no momento da sua preparação (S2).

O uso contínuo numa máquina de impressão *offset* marca Heidelberg modelo SpeedMaster da solução de molha S2 durante 2 semanas com um total de 160h de produção e com uma tiragem aproximada de 320 000 folhas origina uma solução de molha (S3) cujos valores de condutividade ascendem aos 4335 $\mu\text{S cm}^{-1}$, indiciando a presença de impurezas condutoras provenientes da tinta e/ou do papel. Esta enorme variação é indicativa da necessidade de renovar a solução de molha em uso antes de se atingirem valores tão elevados.

III.3 Medidas de Densidade

A necessidade da determinação da densidade das misturas e soluções objecto do presente trabalho prendeu-se com a necessidade de se conhecer esta grandeza para a determinação da tensão superficial das soluções, parâmetro este que se sabe ser de extrema importância no desempenho de soluções de molha *offset*.

Na tabela 8 apresentam-se os valores médios de densidade obtidos de acordo com o descrito no ponto II.1.3.

Tabela 8: Valores médios de densidade (ρ) e respectivos desvios padrão das soluções em estudo a (25.0 °C).

% Co-solvente			$\rho \pm s$ /g cm ⁻³	n	% Co-solvente			$\rho \pm s$ /g cm ⁻³	n
Misturas água / <i>i</i>-PrOH				Misturas água /Combifix –XL					
A0	0		1.053 ± 0.000	6	C0	0	1.053 ± 0.000	6	
A1	2.5		1.048 ± 0.000	6	C1	2.5	1.053 ± 0.000	5	
A2	5.0		1.045 ± 0.000	6	C2	5.0	1.055 ± 0.000	6	
A3	7.5		1.041 ± 0.000	5	C3	7.5	1.056 ± 0.000	5	
A4	10.0		1.038 ± 0.000	6	C4	10.0	1.057 ± 0.000	5	
A5	12.5		1.034 ± 0.000	6	C5	12.5	1.058 ± 0.000	6	
A6	15.0		1.030 ± 0.000	6	C6	15.0	1.059 ± 0.000	6	
Tabela 8: Valores médios de densidade (ρ) e respectivos desvios padrão das soluções em estudo a 25.0 °C (continuação).									
A7	30.0		1.017 ± 0.000	6	C7	30.0	1.066 ± 0.000	6	

A8	40.0	0.998 ± 0.000	6	C8	40.0	1.071 ± 0.000	6
A9	60.0	0.960 ± 0.000	6	C9	60.0	1.072 ± 0.000	6
A10	100.0	0.829 ± 0.000	6	C10	100.0	---	---
Misturas Água/ Fountain Concentrate				Soluções de Molha			
F1	5.0	1.053 ± 0.000	6	S1	10% <i>i</i> -PrOH + 3% Combifix	1.042 ± 0.000	8
F2	7.5	1.054 ± 0.000	6	S2	5% <i>i</i> -PrOH + 3% Fountain (Nova)	1.052 ± 0.000	6
F3	10.0	1.056 ± 0.000	6	S3	5% <i>i</i> -PrOH + 3% Fountain (2 Semanas)	1.051 ± 0.000	6
F4	20.0	---	---	-	---	---	---
F5	100.0	1.068 ± 0.000	9	-	---	---	---

O valor da densidade da água de rede a 25.0 °C é manifestamente superior ao que se encontra tabelado para a água pura à mesma temperatura (0.997 g cm^{-3} [30]). Esta discrepância prende-se naturalmente com a presença de inúmeros aditivos e impurezas contidas na água de distribuição de rede, parte das quais são adicionadas pelo distribuidor [28]. Também os valores da densidade do isopropanol determinados experimentalmente são superiores aos tabelados para a temperatura de trabalho (0.785 g cm^{-3} [26]). A fonte mais provável desta diferença assenta também na provável presença de impurezas, designadamente algum conteúdo em água.

A densidade das misturas água/isopropanol decresce à medida que aumenta o conteúdo alcoólico na solução com uma variação de aproximadamente -21% entre 0% e 100% de isopropanol (fig. 22).

A densidade das misturas aquosas de Combifix mantém-se praticamente inalterada até um conteúdo de 60% do estabilizador de pH e no caso da mistura água/Fountain verifica-se que mesmo em regiões muito ricas do Co-solvente a densidade da solução mista é praticamente igual à da água de rede.

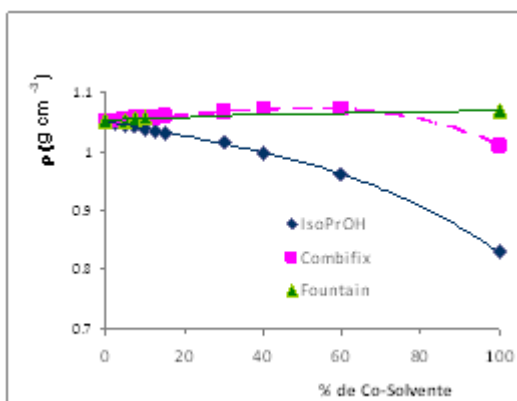


Figura 22 – Variação da densidade para as misturas aquosas analisadas, a 25.0 °C. As linhas no gráfico representam ajustes aos pontos experimentais.

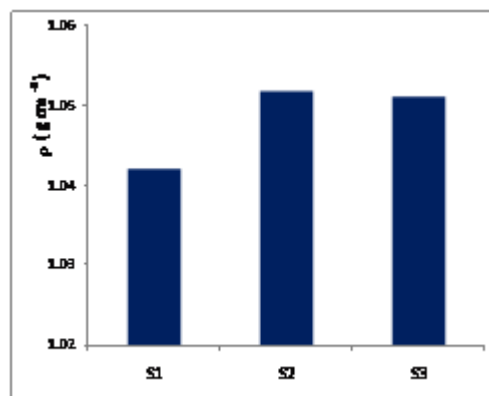


Figura 23 – Densidade das soluções de molha analisadas a 25.0 °C.

No que respeita às soluções de molha *offset* verifica-se que a molha convencional é menos densa que as que contêm o substituto do álcool.

De modo algo surpreendente, observa-se que após as 2 semanas de uso contínuo a densidade da solução de molha (S3) não sofre qualquer alteração.

III.4 Medidas de Tensão Superficial

O estudo da tensão superficial foi efectuado do modo descrito em II.1.3 e foi iniciado com a determinação do raio do tubo capilar usando-se para o efeito duas soluções com tensão superficial conhecida – o metanol e o isopropanol – e aplicando-se a [eq. 5].

Na tabela 9 encontram-se os dados relativos à determinação do raio do tubo capilar.

Tabela 9: Determinação do raio do tubo capilar (a 25.0 °C).

	Ascensão no tubo h / m	Tensão superficial $\gamma / N m^{-1}$	Densidade $\rho / kg m^{-3}$	Aceleração gravítica $g / m s^{-2}$	Raio tubo capilar (Equação 5) r / m
isopropanol	4.30×10^{-2}	23.30×10^{-3}	791	9.8	13.339×10^{-5}
metanol	4.60×10^{-2}	22.07×10^{-3}	829	9.8	12.379×10^{-5}
Média	---	---	---	---	12.847×10^{-5}

O valor médio para o raio do tubo capilar, determinado a partir de 10 ensaios com cada um dos álcoois, foi assim de **0.128 mm**.

Uma vez conhecido o raio do tubo capilar foram determinadas as tensões superficiais das soluções em estudo, por aplicação de novo da equação 5. Os resultados encontram-se na tabela 10.

Tabela 10: Valores médios de tensão superficial (γ) e respectivos desvios padrão das soluções em estudo (a 25.0 °C).

% Co-solvente			$\gamma \pm s$ /mN m ⁻¹	n	% Co-solvente			$\gamma \pm s$ /mN m ⁻¹	n	
Misturas água / i-PrOH				Misturas água /combifix -XL						
A0	0		40.06 ± 4.52	10	C0	0		40.06 ± 4.52	10	
A1	2.5		52.34 ± 1.46	10	C1	2.5		34.43 ± 6.70	10	
A2	5.0		41.07 ± 4.74	10	C2	5.0		39.93 ± 2.08	9	
A3	7.5		44.97 ± 3.11	9	C3	7.5		42.04 ± 0.93	10	
A4	10.0		44.10 ± 0.93	9	C4	10.0		37.27 ± 0.44	10	
A5	12.5		42.78 ± 2.42	10	C5	12.5		41.09 ± 3.11	9	
A6	15.0		39.92 ± 5.24	10	C6	15.0		34.24 ± 5.52	10	
A7	30.0		25.43 ± 0.56	9	C7	30.0		35.87 ± 4.08	10	
A8	40.0		23.55 ± 1.30	9	C8	40.0		33.67 ± 5.46	10	
A9	60.0		22.29 ± 2.43	6	C9	60.0		37.75 ± 1.92	9	
A10	100.0		22.46 ± 0.45	9	C10	100.0		---	---	
Misturas Água/ Fountain Concentrate				Soluções de Molha						
F1	5.0		29.62 ± 0.93	7	S1	10% <i>i</i> -PrOH + 3% Combifix		37.85 ± 1.09	9	
F2	7.5		29.01 ± 1.09	10	S2	5% <i>i</i> -PrOH + 3% Fountain (Nova)		31.14 ± 0.57	10	
F3	10.0		31.15 ± 0.46	10	S3	5% <i>i</i> -PrOH + 3% Fountain (2 Semanas)		29.67 ± 1.16	10	
F4	20.0		---	---	-	---		---	---	
F5	100.0		26.28 ± 0.43	10	-	---		---	---	

Os valores da tensão superficial da água de rede apresentam-se surpreendentemente baixos (40.06 dine/cm⁷) contra os 72 dine/cm tabelados [31] para a água destilada) o que poderá estar relacionado com os inúmeros tensioactivos introduzidos na água de rede pelo distribuidor ou também com alguma dificuldade no procedimento experimental escolhido.

⁷ 1N = 10⁵ dine

A adição do álcool à água conduz a um decréscimo nos valores da sua tensão superficial estabilizando os valores em torno dos 22 a 23 dine/cm a partir de um conteúdo de isopropanol superior a 40% (fig. 24).

Observa-se um comportamento análogo ao anterior nas misturas água/Fountain (fig.24), provavelmente devido à presença de outros álcoois contidos no produto Fountain (tabela 4).

Não se observa uma variação significativa ou regular na adição do Combifix à água de rede.

Devido à presença dos respectivos aditivos as 3 soluções de molha apresentam valores de tensão superficial inferiores ao da água, embora esse abaixamento seja de apenas 6% na solução de molha convencional e de 22% na solução de molha S2.

A tensão superficial da solução de molha com o substituto do álcool (S2) apresenta valores que são inferiores (18%) aos da solução de molha convencional.

O uso contínuo da solução de molha S2 durante as 2 semanas de teste, produz apenas um decréscimo nos valores de tensão superficial da ordem dos 5%.

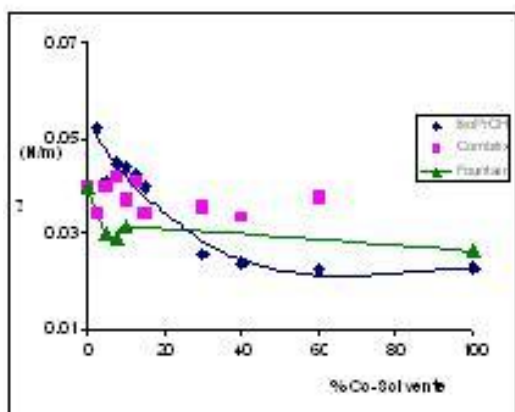


Figura 24 – Variação da tensão superficial para as misturas aquosas analisadas a 25.0 °C. As linhas no gráfico representam ajustes aos pontos experimentais

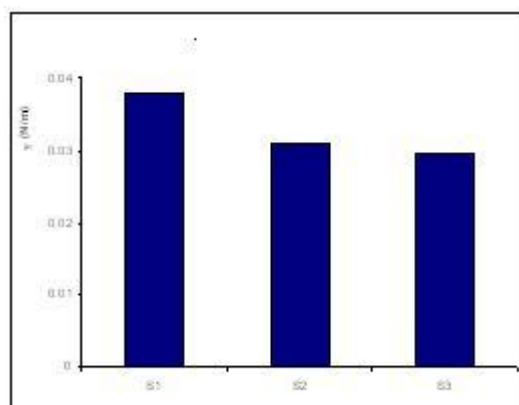


Figura 25 – Tensão superficial das soluções de molha analisadas a 25.0 °C.

IV – CONSIDERAÇÕES FINAIS

O estudo efectuado sobre as propriedades físico-químicas em sistemas de molha para impressão *offset* que agora se realiza permitiu sugerir que se mostra de extrema importância o controle dos níveis de acidez, de condutividade e de tensão superficial na solução de molha em uso durante esse processo.

Na tabela 11 efectua-se uma comparação entre os parâmetros recomendados e os obtidos no presente estudo.

Tabela 11: Comparação de valores recomendados e experimentais para a água e para as soluções de molha estudadas.

	Valores de <i>pH</i>	Condutividade $\sigma \pm s$ / $\mu\text{S cm}^{-1}$	Tensão Superficial $\gamma \pm s$ / mN m^{-1}	Dureza da água (limites max.)
Recomendação de limites para a água usada na preparação de soluções de molha <i>offset</i> [14, 17]	7.2 ± 0.4	Max 320 ± 30	---	8° a 12° dH 1.43 a 1.78 mmol CaO/L 25 mg/L de cloretos 25 mg/L de nitratos 50 mg/L de sulfatos
Água de distribuição da rede do Município de Lisboa				40.2 a 259 mg/L CaCO ₃ Max 78.6 mg/L de cloretos Max. 22 mg/L de nitratos Max. 65.4 mg/L de sulfatos
Informação do Distribuidor [28]	7.1 a 8.46	111 a 554	---	
Água de distribuição da rede do Município de Lisboa				
Valores experimentais	8.10 ± 0.05	327.41 ± 3.58	40.06 ± 4.52	---
Valores recomendados para Soluções de Molha <i>offset</i> [1, 14, 17]	4.8 a 5.3	c.a 1500	Inferior a 45	---
Valores experimentais de solução de molha convencional 87% água + 10% <i>i</i> -PrOH + 3% Combifix (S1)	4.78 ± 0.01	$1\ 461.55 \pm 4.28$	37.85 ± 1.09	---
Valores experimentais de solução de molha com substituto do isopropanol : 92% água + 5% <i>i</i> -PrOH + 3% Fountain (Nova - S2)	4.51 ± 0.02	$1\ 739.41 \pm 4.06$	31.14 ± 0.57	---
Valores experimentais de solução de molha com substituto do isopropanol : 92% água + 5% <i>i</i> -PrOH + 3% Fountain (após 2 semanas de uso – S3)	4.47 ± 0.02	$4\ 335.69 \pm 52.10$	29.67 ± 1.16	---

No que respeita à água usada como base na preparação das soluções de molha, salienta-se que os seus níveis de acidez e de condutividade se encontram dentro dos limites recomendados [14, 17] e dentro dos que são indicados pelo distribuidor da água de rede no Município de Lisboa [28]. Ainda de acordo com a informação disponibilizada pela EPAL, os níveis de iões e sais prejudiciais à impressão *offset* parecem estar por vezes acima dos limites recomendados. Assim, mostra-se útil um tratamento prévio da água com vista à remoção daqueles componentes. Esta prática é ainda pouco usada na Indústria Gráfica portuguesa.

No que concerne às duas soluções de molha estudadas – a convencional, S1 e a com substituição (parcial) do isopropanol, S2 – verifica-se que ambas têm valores de *pH*, de condutividade e de tensão superficial dentro dos limites esperados e recomendados, sendo S2 porém mais condutora que S1.

Face aos conhecidos problemas ambientais e de saúde pública induzidos pelo uso do isopropanol e à necessidade do cumprimento de directrizes legais [19] que visam a substituição progressiva deste agente tóxico mostra-se necessário proceder à sua progressiva substituição, garantindo no entanto a mesma qualidade e eficiência do processo produtivo. Uma vez que os resultados experimentais mostram não haver diferenças significativas nas propriedades físico-químicas fundamentais entre a solução de molha com isopropanol (S1) e com seu substituto (S2) ou mesmo ao longo do processo de produção em causa (S3), parece lícito esperar que se caminhe para uma substituição progressiva do isopropanol na Indústria Gráfica portuguesa, tal como vem sucedendo internacionalmente.

Observa-se ainda que o uso contínuo da solução de molha durante uma produção de 160h com uma tiragem de 320 000 folhas, implica o “desgaste” da solução de molha, quer por efeitos de evaporação do álcool, quer por problemas de contaminação oriundos da tinta e do papel. Embora estes aspectos possam ser minimizados pelos actuais sistemas de doseamento incorporados nas máquinas de impressão *offset* mais recentes, verifica-se que este efeito não é suficiente para a eliminação de impurezas que podem ser prejudiciais para a qualidade do produto impresso.

Assim, é de extrema importância que se efectue um apertado controle e monitorização destas grandezas ao longo do processo de impressão e que uma vez ultrapassados os limites previstos se efectue a substituição do sistema de molha.

Por fim, referimos ainda que a realização do presente estudo permitiu abrir perspectivas de trabalho futuro que se antevê de relevo para a Indústria Gráfica, designadamente (i) o estudo aprofundado de misturas água/Fountain, procurando investigar a existência de razões de volume óptimas como parecem indicar os resultados agora obtidos (fig. 24), (ii) o estudo do efeito da dureza da água e (iii) a pesquisa de outras variáveis que possam influenciar o comportamento do sistema de molha em impressão *offset*.

V – BIBLIOGRAFIA

[1] – Casals, R.; *Precisamos de um Novo Modelo de Empresa de Impressão*; CIDAG; Lisboa; **2010**

[2] – Guedes, L.; *Operações, Capacidade e Inovação, A Estratégia Operacional no Sector Gráfico em Portugal (2001-2005)*, Tese de mestrado ISEG, **2009**.

[3] – a) Instituto Nacional de Estatística (**2007**). *Empresas em Portugal 2005*. Lisboa: INE; b) EUROSTAT (**2008**). *Annual detailed enterprise statistics on manufacturing subsections DA-DE and total manufacturing (NACE D) (part of Annex 2)*, de “Annual enterprise statistics”, de “Structural Business Statistics (Industry, Construction, Trade and Services)”, de “Industry, trade and services - horizontal view”.

[4] - In *The History of Lithography*; Disponível em: http://graphics.tech.uh.edu/courses/3350/materials/History_of_Litho.pdf, acessado em Agosto 2010.

[5] – Barbosa, C.; *Manual Prático de Produção Gráfica*, Principia, **2004**.

[6] – Braz, M.G.; *Caracterização da Indústria Gráfica - Inquérito Nacional 2009*; Tese de Mestrado; ISEC; **2011**.

[7] – Kipphan, H.; *Handbook of Print Media*, Springer, **2001**.

[8] – Smyth, S.; *The Printing and Graphic Production*, Pira, **2003**.

[9] – Harber, J.P.; *Competitiveness of the European Graphic Industry*; Directorate General Enterprise; Barcelona; **2008**.

[10] - Cerrato, P; *Manual Técnico de Impresión offset*; Aralia XXI Ed.; Madrid; **2004**.

[11] - Colen, J.; “*CtP: As Novidades*”. *Grafik E* p. 11-16. Lisboa, **2003**.

[12] –Rossi Filho, S.; *Solução de Molhagem*, revista ABIGRAF, Maio/Junho, **1996**
www.portaldasartesgráficas.pt

[13] – *Reduced-Isopropanol/Isopropanol-Free offset Printing and the problem of VOCs*, Technical Information, Huber, **2003**.

- [14] - SunChemical, Hartman. *Fountain Solution, Fundamentals of offset Dampening*,
- [15] – Heidelberg, *Profi Tip – Dampening Solutions in offset Printing*, Print Media Academy, **2005**.
- [16] – Sebroza, R.; *Controlo de Produção offset*; disponível em http://portaldasartesgraficas.com/artigos/artigo_controlo3.htm, acedido em Setembro 2010.
- [17] – Olejniczak, C., Vanlaer, B., van Duuren, M.; *Paper, Ink and Press Chemistry - Exploring Key Print Variables*; SAPPI.
- [18] – Van Roy, E.L.; *pH, Conductivity and offset Printing*, Pressroom Chemistry, Wisconsin Technical College, **2002**.
- [19] – a) Decreto Lei nº 242/2001 de 31 Agosto de 2001, Diário da República nº 202 Série I Parte A de 31/08/2001; b) Directiva n.º 1999/13/CE, Conselho da União Europeia, 11 de Março 1999.
- [20] – Ficha Técnica do produto **FOUNTAIN CONCENTRATE 3551 PLUS 2**; Prisco; Maio **2005**.
- [21] - Banho termostático de água; Ficha Técnica; Memmert.
- [22] - medidor de pH; Ficha Técnica; Crison.
- [23] - Willard, H., Merrit Jr., L., Dean, J.; *Análise Instrumental*, FCG, Lisboa, **1973**.
- [24] – Manual do utilizador LCR Meters; Stanford Research Systems; **2006**.
- [25] - <http://www.alcohol-injection.com/viewpage/methanol-information-26.html> acedido em?
- [26]–a)<http://www.sigmaaldrich.com/chemistry/solvents/2propanol-center.html>, acedido em Outubro 2010; b) http://www.accudynetest.com/solubility_table.html, acedido em Outubro 2010.

[27] – Huber; Ficha Técnica do produto **COMBIFIX-XL 805409**; Setembro **2006**.

[28] - *Qualidade da Água para Consumo Humano aos Municípios de Lisboa*; EPAL; recolhas efectuadas no 1º trimestre de **2010**.

[29] - J.C. Miller; J.N. Miller; *Statistics for Analytical Chemistry*; 4th Ed.; Dorset Press; **2000**.

[30] *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC press, 64th Ed.; 1983-1984

[31]- a) Rafati, A.A.; Bagheri, A., Najafi, M.; *Experimental Data and Correlation of Surface Tensions of the Binary and Ternary Systems of Water + Acetonitrile + 2-Propanol at 298.15 K and Atmospheric Pressure*; *J. Chem. Eng. Data*, **2010**, 55 (9), 4039–4043; b) Pallas,N.R.; Harrison,Y; *An Automated Drop Shape Apparatus and the Surface Tension of Pure Water*; *Colloids and Surfaces*; **1990**; 43;169-194.

VI -INDÍCE DE FIGURAS

Figura 1 - Tecnologias de impressão usadas na Indústria gráfica portuguesa (ISEC, Inquérito Nacional 2009) [6]. - Págs. 11

Figura 2 - Crescimento previsto no mercado de produtos media [7]. - Págs. 12

Figura 3 - Relação entre as tecnologias de impressão. - Págs. 12

Figura 4 - Máquina de impressão *offset* a 6 cores mais torre de verniz. - Págs. 13

Figura 5 - Aparência de bateria de tinta e de molha em contacto com a chapa. Págs. - 18

Figura 6 - Ilustração de duas imagens onde são evidentes as diferenças entre sistema convencional e contínuo. - Págs. 19

Figura 7 - Diferentes líquidos com diferentes valores de tensão superficial. - Págs. 23

Figura 8 - Imagem de pormenor dos efeitos da diminuição da tensão superficial com a inclusão de isopropanol a 10% na solução de molha. - Págs. 24

Figura 9 - Variação da tensão superficial em misturas água-álcool. - Págs. 24

Figura 10 - *Imagem de gravação de chapas waterless*. - Págs. 27

Figura 11 - Banho com controlo de temperatura acoplado, onde foram colocadas as soluções a termostatar durante 10 a 15 m. - Págs. 30

- Figura 12 - Medidor de pH , Crison modelo Meter GLP22. - Págs. 31
- Figura 13 - Medidor LCR. - Págs. 33
- Figura 14 - Célula de Condutividade. - Págs. 33
- Figura 15 - Picnómetro usado na determinação de densidades - Págs. 34
- Figura 16 - Esquema representativo de forças actuantes sobre as moléculas de um líquido. - Págs. 35
- Figura 17 - Tubo cilíndrico com tubo capilar no interior. - Págs. 36
- Figura 18 - Variação dos valores de pH para as misturas aquosas analisadas a 25.0 °C. As linhas no gráfico são ajustes aos dados experimentais (água/*i*-PrOH) ou união dos pontos experimentais. - Págs. 41
- Figura 19 - Valores de pH para as soluções de molha analisadas, a 25. 0 °C. - Págs. 41
- Figura 20 - Variação da condutividade para as misturas aquosas analisadas a 25.0 °C. As linhas no gráfico são ajustes aos pontos experimentais. - Págs. 43
- Figura 21 - Condutividade para as soluções de molha analisadas a 25.0 °C. - Págs. 43
- Figura 22 - Variação da densidade para as misturas aquosas analisadas, a 25.0 °C. As linhas no gráfico representam ajustes aos pontos experimentais. - Págs. 46
- Figura 23 - Densidade das soluções de molha analisadas a 25.0 °C. - Págs. 46
- Figura 24 - Variação da tensão superficial para as misturas aquosas analisadas a 25.0 °C. As linhas no gráfico representam ajustes aos pontos experimentais. - Págs. 48
- Figura 25 - Tensão superficial das soluções de molha analisadas a 25.0 °C. - Págs. 48

VII – INDÍCE DE TABELAS

- Tabela 1 - Comparação de alguns indicadores económicos para análise da indústria gráfica - Págs. 9
- Tabela 2 - Evolução de diferentes tipos de impressão - Págs. 12
- Tabela 3 - Valores de pH para a solução de molha sugeridos por diferentes fabricantes – Págs. 21
- Tabela 4 - Principais características físico-químicas dos reagentes usados. - Págs. 36
- Tabela 5 - Misturas aquosas usadas. - Págs. 37

Tabela 6 - Valores médios de pH e respectivos desvios padrão para as soluções em estudo (a 25.0 °C). - Págs. 39

Tabela 7 - Valores médios de condutividade (\square) e respectivos desvios padrão das soluções em estudo (a 25.0 °C). - Págs. 42

Tabela 8 - Valores médios de densidade (\square) e respectivos desvios padrão das soluções em estudo a (25.0 °C). - Págs. 44

Tabela 9 - Determinação do raio do tubo capilar (a 25.0 °C). - Págs. 46

Tabela 10 - Valores médios de tensão superficial (\square) e respectivos desvios padrão das soluções em estudo (a 25.0 °C). - Págs. 47

Tabela 11 - Comparação de valores recomendados e experimentais para a água e para as soluções de molha estudadas. - Págs. 49