

# DETERMINAÇÃO DE ODOR EM PAPEL

*Maria Luiza Otero D'Almeida, Helena Lima de Araújo Glória, Maria de Fátima Pereira Sampaio Mota.  
Instituto de Pesquisas Tecnológicas, São Paulo, Brasil. + 55 11 3767-4464, malu@ipt.br,  
helenali@ipt.br, fatimota@ipt.br*

## RESUMO

O trabalho aborda a determinação de odor em papel, sugere a cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas como técnica analítica para determinação dos compostos responsáveis pelo odor e apresenta três estudos de caso, respectivamente, para papéis para fins sanitários, embalagem e imprimir.

## PALAVRAS-CHAVE

Odor, papel, cromatografia gasosa.

## ABSTRACT

This report is about smell determination in paper by gas chromatograph mass spectrometry, head-space mode injection, and presents three case studies, for package, printing and sanitary paper.

## KEYWORDS

Smell; paper; gas chromatograph.

## INTRODUÇÃO

O odor é uma propriedade sensorial, ou seja, advém de sensações subjetivas experimentadas pelos órgãos do sentido. O interessante, no caso de propriedades sensoriais, é que elas não podem ser definidas de um modo simples e sempre existe uma tentativa de medi-las por meio de instrumentos. Ainda, os métodos instrumentais normalmente são correlacionados com métodos subjetivos, efetuados por um painel de pessoas, constituído normalmente por não menos que oito elementos especialmente treinados para tal.

O papel pode apresentar odor agradável ou desagradável. No primeiro caso, normalmente substâncias químicas são adicionadas ao papel para propiciar o efeito de odor desejado. Como exemplo, tem-se, neste caso, desde artefatos simples, como o papel higiênico perfumado, até os mais complexos, como os cartões postais que combinam vistas, sons e odores. Tais cartões escondem um mini CD, que apresenta imagens ao som de uma música e o cartão, se friccionado, emana odor associado à atração (THOREN, 2004). Já, o odor desagradável, geralmente indesejável, provém das matérias-primas ou do processo utilizado para a fabricação do papel ou, ainda, podem ser provenientes dos produtos empregados na sua manufatura.

O odor desagradável pode ocorrer em todos os tipos de papel: para imprimir e escrever, para fins sanitários, para embalagens e para fins especiais. Ele é bastante crítico no caso de papéis para embalagem de alimentos, pois freqüentemente modificam o sabor dos alimentos.

Para TICE & OFFEN (1994), odores em embalagens de papel podem proceder das seguintes fontes:

- **Matérias-primas impróprias** - por exemplo pentaclorofenol, usado no tratamento da madeira para prevenir fungos ou como biocidas em adesivos usados na manufatura de embalagens.
- **Matérias-primas contaminadas** - por exemplo as substâncias clorofenol e cloroanisol, que são subprodutos do processo de branqueamento da pasta celulósica. O cloroanisol é um derivado metilado do clorofenol, formado pela ação microbiológica sobre este último, tendo um poder odorífero muito maior (detectável em partes por bilhão).

- **Revestimento do papel** - resina sintética do ligante, como os co-polímeros estireno-butadieno e estireno-acrilato, que têm presentes certas substâncias, como sub-produtos de fabricação (monômero de estireno, vinil ciclohexeno e benzil alquil substituído).
- **Reações químicas que ocorrem no papel/embalagem após sua fabricação** - reações de oxidação, provavelmente catalizadas pela presença de metais, gerando substâncias odoríferas, como aldeídos alifáticos e heterocíclicos.
- **Atividades microbiológicas** - favorecida por condições tais como alta temperatura e umidade.
- **Tintas de impressão** - componentes da tinta podem migrar através do papel. Normalmente os solventes usados nas tintas são a grande fonte de odores.

SÖDERHJELM (1985) apresentou em seu trabalho uma série de compostos voláteis com odor desagradável encontrados em pasta celulósica e papel. Estes se resumem em aldeídos, álcoois e cetonas.

A medição do odor em papel pode ser efetuada por método subjetivo ou instrumental. O método subjetivo consiste no acondicionamento de corpos-de-prova do papel em frascos fechados por um período pré-determinado, após o qual o odor do ar nos frascos é avaliado por um painel de pessoas treinadas, que relacionam a intensidade do odor a uma escala ou a uma descrição específica. O método subjetivo para determinar a transferência de substâncias odoríferas do papel para outros materiais, por exemplo para alimentos, consiste no acondicionamento de corpos-de-prova do papel juntamente com um certo alimento, por exemplo chocolate ou manteiga, por um período pré-determinado, após o qual o odor ou sabor do alimento contido no ambiente junto com o papel é comparado com aquele que ficou isolado. Esta comparação é efetuada por pessoas treinadas, que relacionam a intensidade do odor ou sabor a uma escala ou a uma descrição específica.

Há algumas normas relativas à determinação de odor, por exemplo: a ISO 8586, que apresenta procedimentos para análise sensorial; as normas DIN10955 e ASTM-E619, que apresentam procedimentos que permitem verificar a propensão de um papel em gerar odor; e a norma ASTM-F151, que apresenta procedimentos para verificar a presença de solventes residuais no papel.

Na análise sensorial, é extremamente difícil ter painelistas que descrevam o odor sentido de uma maneira que possa ser útil para o fabricante detectar a origem do composto malcheiroso (SÖDERHJELM, 1985). Para normalizar a linguagem de painelistas, foram desenvolvidos termos descritivos de odores (SÖDERHJELM, 1985), mas, mesmo com este facilitador, a atuação da análise sensorial é limitada, principalmente quando se necessita determinar a substância química odorífera e sua quantidade.

Como o odor presente em papel em quase sua totalidade é devido a substâncias orgânicas voláteis, a cromatografia gasosa se apresenta como uma técnica analítica que pode ser empregada com sucesso na determinação dessas substâncias, especialmente se acoplada à espectrometria de massas.

A cromatografia gasosa é uma técnica de separação de componentes de uma mistura gasosa, que se baseia na diferença de distribuição desses componentes entre duas fases, uma estacionária e outra móvel. A fase estacionária (coluna) pode ser um sólido ou um sólido impregnado com um líquido pouco volátil e a fase móvel trata-se de um gás denominado gás de arraste. Para uma dada coluna, considerando condições específicas de temperatura e vazão do gás de arraste, o tempo que cada componente da mistura gasosa leva para percorrer a coluna é o mesmo que ele levaria se estivesse em estado puro. Assim, o cromatograma obtido pela cromatografia gasosa apresenta tantos picos quantos forem os componentes presentes na mistura gasosa, correspondendo cada pico a uma substância específica (MOTA, 1996).

Para a identificação desses compostos, é utilizada a técnica de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas. Após a separação dos compostos no sistema cromatográfico, as moléculas que eluem da coluna são bombardeadas com um feixe de elétrons capaz de ionizá-las e fragmentá-las. A intensidade dos íons formados e o respectivo peso molecular de cada íon constituem um espectro característico daquele composto. Através da comparação com dados de literatura de espectros de padrões, é possível identificar cada composto presente em um determinado material.

O Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo - IPT vem trabalhando com sucesso na determinação da natureza química de substâncias de odor desagradável em papel, assim como na sua quantificação, utilizando como técnica a cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas. O objetivo deste trabalho é apresentar exemplos de casos realizados pelo IPT, mostrando a aplicação da técnica em questão.

## EXPERIMENTAL

Três casos de identificação de compostos com odor desagradável são apresentados neste estudo, referentes, respectivamente, a papéis para imprimir, fins sanitários e embalagens.

Na determinação dos compostos com odor desagradável dos casos apresentados utilizou-se a técnica de *head-space*, que consiste no acondicionamento de uma pequena porção do papel em frasco de vidro hermeticamente fechado com septo de teflon e lacre de alumínio.

Em cada caso, este frasco foi submetido a uma temperatura e a um tempo de aquecimento, adequados para o material em análise. Com o aquecimento do material, os compostos orgânicos voláteis se desprendem formando uma mistura gasosa homogênea com o ar ambiente contido no frasco.

Para a análise de identificação dos compostos voláteis, a mistura gasosa é transferida, com seringa especial para gases, para o injetor do cromatógrafo acoplado ao espectrômetro de massas. Uma vez identificados os componentes da mistura, é utilizada novamente a técnica de *head-space*, desta vez acoplada à cromatografia em fase gasosa, para a quantificação de cada composto.

Na análise quantitativa, é pesada uma certa massa do papel, dentro de um frasco de *head-space*, sendo adicionado um teor conhecido de um composto, não presente no material, designado de padrão interno. Em outro frasco de *head-space*, é preparada uma réplica da amostra, ou seja, uma base isenta dos compostos voláteis presentes no papel, na qual se adicionam padrões das substâncias detectadas na análise qualitativa e o padrão interno. Desta forma, se determina um fator de correção dos compostos presentes no material em relação ao padrão interno, às condições de análise e ao detector utilizado, permitindo realizar com exatidão a quantificação das substâncias.

A **Figura 1** apresenta os três cromatógrafos gasosos utilizados nos estudos de caso que serão apresentados neste trabalho. Dois deles dispõem de dispositivo *head-space* e um é acoplado ao espectrômetro de massas.



(a) Cromatógrafo gasoso acoplado ao espectrômetro de massas (GCMS-QP5050A-Shimadzu), com dispositivo de *head-space* (Combi-Paul - AOC5000-Shimadzu).



(b) Cromatógrafo gasoso (GC-14A-Shimadzu) com dispositivo de *head-space* (HP-7694).



(c) Cromatógrafo gasoso acoplado ao espectrômetro de massas (GCMS-QP-1000A-Shimadzu).

**Figura 1** - Cromatógrafos usados no estudo de casos apresentados.

Como o odor está relacionado à presença de substâncias voláteis, que podem desaparecer por evaporação quando o papel está em contato direto com o ambiente, é importante, ao recolher uma amostra que apresenta odor, acondicioná-la devidamente. Nos casos apresentados neste estudo, as amostras foram coletadas e imediatamente colocadas em sacos plásticos, os quais foram devidamente vedados.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Caso 1 - Papel para fins sanitários

O objetivo neste caso foi determinar se as substâncias responsáveis pelo odor desagradável em um papel higiênico representavam danos à saúde.

Várias amostras do lote problema foram recolhidas e colocadas imediatamente em sacos plásticos, que receberam fechamento adequado. A título de comparação, também foram recolhidas amostras de um lote de papel higiênico que não apresentava problema de odor. No laboratório, estas amostras foram acondicionadas em frascos de vidro hermeticamente fechados, próprios para a técnica de *head-space*. Foi efetuada a análise qualitativa dos compostos orgânicos voláteis por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas, e, em seguida, a análise quantitativa desses compostos, por cromatografia em fase gasosa pelo método de padronização interna.

Os equipamentos utilizados foram o GCMS-QP 5050A e GC - 14A, da Shimadzu, nas condições apresentadas a seguir:

#### Equipamento: GCMS - QP 5050A

---

Coluna: Coluna capilar FFAP (obtida através da reação entre polietilenoglicol(CW-20M) com ácido nitrotereftalato); Dimensões: (0,33 $\mu$ m x 0,20mm x 50m); Temperatura: 50 a 70°C ; 5°C/min e 70 a 190°C; 10°C/min.  
Temperatura do Injetor: 200°C  
Temperatura da interface: 200°C  
Voltagem: 2kW  
Solvent Cut. 3,0 min  
Split: 1:100  
Gás de arraste: Hélio  
Fluxo do gás de arraste: 1,0 mL/min  
Volume injetado: 0,5 mL  
**Head Space** - Forno: 120°C por 20 minutos

---

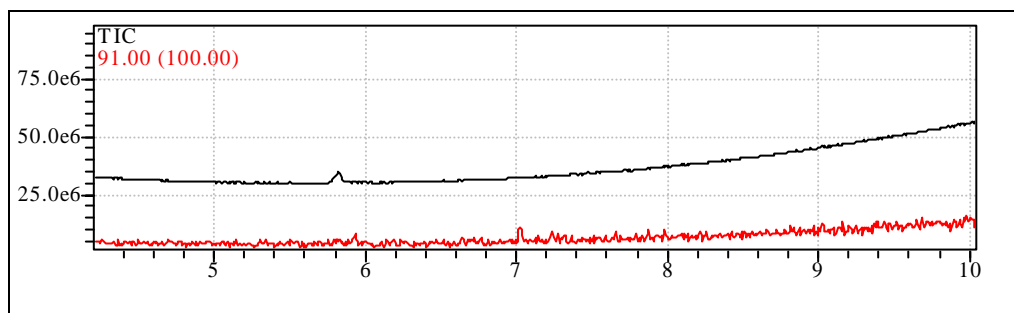
#### Equipamento: GC - 14A

---

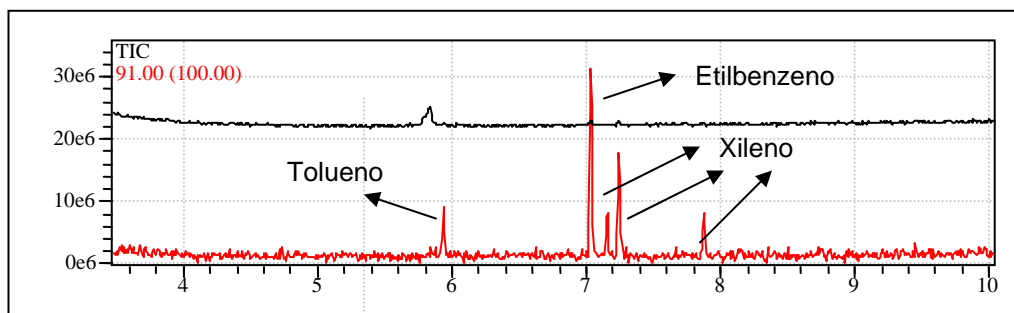
Coluna: Coluna capilar FFAP (obtida através da reação entre polietilenoglicol(CW-20M) com ácido nitrotereftalato); Dimensões: (0,33 $\mu$ m x 0,20mm x 30m); Temperatura: 50 a 70°C ; 5°C/min e 70 a 190°C; 10°C/min.  
Temperatura do Injetor: 200°C  
Temperatura do detector: 200°C (FID - Detector de Ionização de Chama)  
Split: 1:80  
Gás de arraste: Hélio  
Fluxo do gás de arraste: 1,0 mL/min  
Volume injetado: 1,0 mL  
**Head Space** - Forno: 120°C por 20 minutos

---

Os cromatogramas obtidos são apresentados nas **Figuras 2 e 3** e a média dos resultados, na **Tabela 1**.



**Figura 2** - Cromatograma do papel sem odor



**Figura 3 - Cromatograma do papel com odor**

**Tabela 1 - Substâncias voláteis**

Papel higiênico	Compostos voláteis encontrados	
	Compostos	Teor (ppm)
Sem odor	Tolueno	0,14
Com odor	Tolueno	0,13
	Xileno comercial	18

No lote de papel higiênico que apresentava odor desagradável, foi encontrada uma quantidade de xileno comercial em concentração suficiente para provocar odor. O xileno comercial é uma mistura de seus três isômeros, orto; meta e para-xileno, e de certa quantidade de etilbenzeno.

O xileno comercial pode causar inúmeros efeitos prejudiciais à saúde (MERCK INDEX, 1996), entre eles edema pulmonar e dermatites. Pela finalidade de uso do material analisado, a dermatite se apresenta como o problema principal causado pela presença do xileno.

Deve ser ressaltado que o contato do papel com a atmosfera leva a volatilização dos compostos voláteis, havendo deste modo uma redução de sua presença no papel.

### **Caso 2 - Papel para imprimir e escrever**

O objetivo neste caso foi determinar a natureza química e procedência da substância que atribuía a um lote de papel para imprimir e escrever, tendo *size press*, odor desagradável.

Amostras desse papel foram recolhidas e colocadas imediatamente em sacos plásticos, que receberam fechamento adequado. Também foram recolhidas e acondicionadas adequadamente as seguintes matérias primas, suspeitas de provocarem o problema de odor: pasta celulósica, amido e cola.

Os compostos voláteis presentes no papel e nas matérias-primas foram analisados qualitativamente por cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas, pela técnica *head space*, utilizando o equipamento GCMS-QP 1000A, da Shimadzu, nas seguintes condições analíticas:

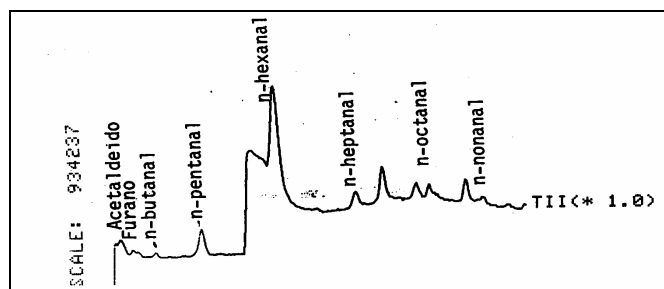
#### **Equipamento: GCMS – QP 1000A**

Coluna: Coluna empacotada Carbowax 20M (polietilenoglicol); Dimensões: (3mm x 2m);  
 Temperatura: 50 a 70°C; 5°C/min e 70 a 190°C; 10°C/min  
 Temperatura do Injetor: 200°C  
 Temperatura da interface: 250°C  
 Voltagem: 4 kW  
 Solvent Cut: 0,1 min  
 Gás de arraste: Hélio  
 Fluxo do gás de arraste: 40,0 mL/min  
 Volume injetado: 1,5 mL  
**Head Space** - Forno: 100°C por 20 minutos

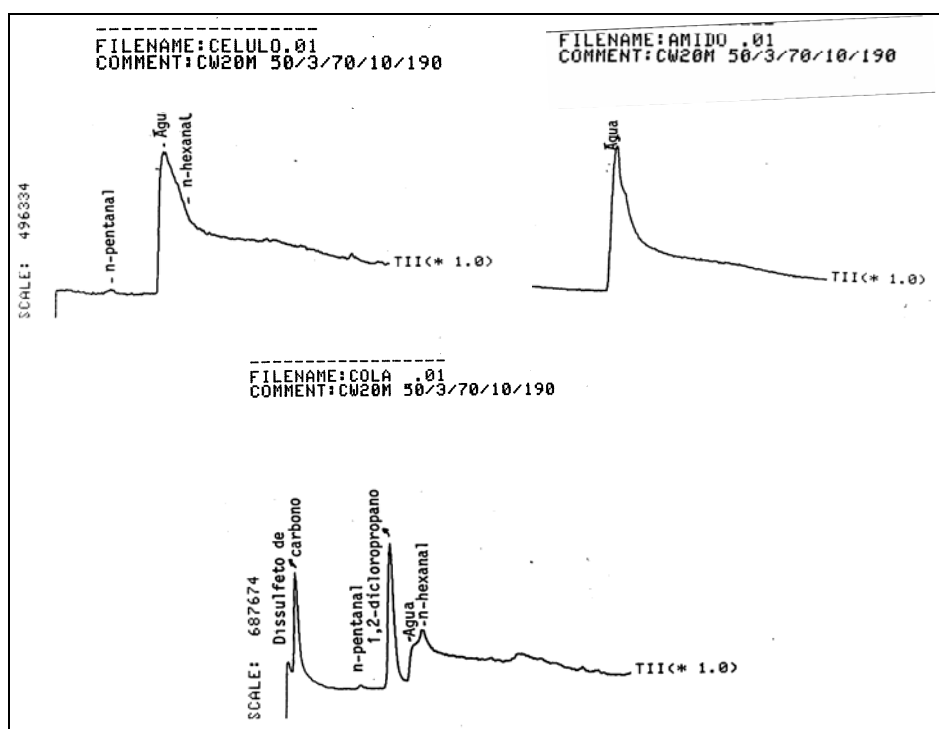
O cromatograma do papel é apresentado na **Figura 4** e o das matérias-primas, na **Figura 5**.

Observando-se o cromatograma do papel na **Figura 4**, concluiu-se que, dos materiais voláteis presentes, o que atribuía odor ao papel era o n-hexanal, que apresentava pico com intensidade maior em relação aos outros materiais odoríferos. O n-hexanal é uma substância química que apresenta um odor pungente, penetrante e desagradável. Faz parte da classe dos aldeídos e produz vapor, irritante para o nariz, garganta e olhos.

Observando-se na **Figura 5** os cromatogramas das matérias-primas utilizadas, a única que apresenta pico do n-hexanal é a cola, portanto deve ser ela a causadora do odor no papel. É interessante notar que, no cromatograma da cola aparece também um pico significativo de dissulfeto de carbono, que é uma substância fortemente malcheirosa, porém esta não está presente entre os materiais voláteis do papel. Pode ter ocorrido a volatilização desta substância durante o processo de fabricação do papel ou ela ter sido modificada tornando-se não volátil.



**Figura 4 - Cromatograma do papel com odor**



**Figura 5 - Cromatograma do amido, da pasta celulósica e da cola.**

### **Caso 3 – Papel para embalagem**

Neste caso, o objetivo foi determinar, por análise comparativa, a natureza da substância que atribuía odor desagradável a um cartão destinado a embalagens de alimento. Para tal, este cartão foi comparado com outro, de lote de fabricação diferente, que não apresentava problema de odor.

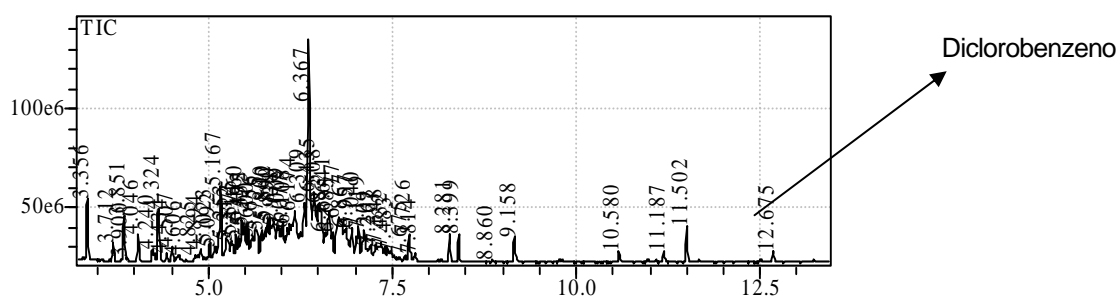
Amostra do cartão problema foi recolhida e acondicionada em saco plástico, assim como a do cartão considerado bom pelo fabricante. Ambas foram submetidas à cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas associada à técnica de *head-space*, utilizando o equipamento GCMS-QP5050A, da Shimatzu, nas seguintes condições de análise:

**Equipamento: GCMS - QP 5050A**

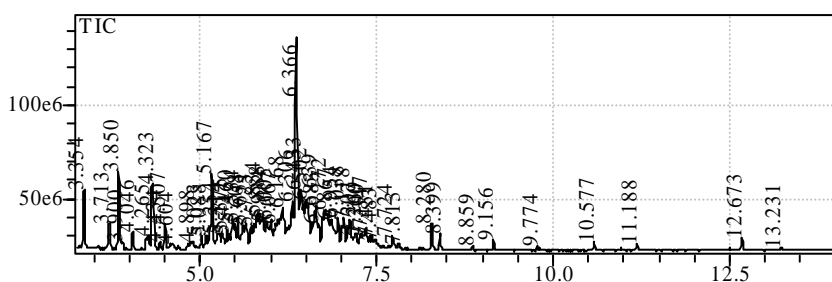
Coluna: Coluna capilar FFAP (obtida através da reação entre polietilenoglicol (CW-20M) com ácido nitrotereftalato); Dimensões: (0,33 $\mu$ m x 0,20mm x 50m); Temperatura: 50 a 190°C; 10°C/min

Temperatura do Injetor: 200°C  
Temperatura da interface: 200°C  
Voltagem: 2kW  
Solvent Cut: 3,0 min  
Split: 1:100  
Gás de arraste: Hélio  
Fluxo do gás de arraste: 1,0 mL/min  
Volume injetado: 0,5 mL  
**Head Space** - Forno: 120°C por 20 minutos

A **Figura 6** apresenta o cromatograma obtido para o cartão com problema e a **Figura 7**, o cromatograma obtido para o cartão considerado bom.



**Figura 6 – Cartão com odor desagradável.**



**Figura 7 - Cartão sem odor desagradável.**

A posição dos picos presentes nas amostras refere-se às substâncias apresentadas na **Tabela 2**.

**Tabela 2 - Substâncias referentes aos picos presentes nos cromatogramas**

Tempo de Retenção Médio	Compostos
3,35	Acetaldeído
3,71	Furano + propanal
3,85	Acetona
4,04	Acroleína
4,32	Metanol
4,50	Isopropanol
5,17	Pentanal
4,8 a 7,8	Hidrocarbonetos alifáticos (C <sub>10</sub> a C <sub>12</sub> )
6,37	Hexanal
7,72	Heptanal
8,28	2-Pentilfurano
8,40	Pentanol
9,16	Octanal
1,58	Nonanal
11,19	Octanol
<b>11,50</b>	<b>Diclorobenzeno</b>
12,67	Benzaldeído

A substância presente no cartão problema e que não está presente no cartão considerado bom é o **diclorobenzeno**. Este composto possui odor de naftalina, é irritante para a pele e para os olhos.

## CONCLUSÃO

A cromatografia em fase gasosa, acoplada à espectrometria de massas e associada à técnica *head space*, permite determinar a natureza e quantidade de materiais de odor desagradável presentes no papel, assim como, se necessário, determinar sua origem. Para a determinação da origem normalmente é necessário ter amostras da água e das substâncias químicas utilizadas na manufatura do papel.

Entretanto, deve ser ressaltado que o nariz humano é muito sensível aos odores de certos compostos, e nem sempre é tarefa fácil determinar a partir de que concentração uma substância começa a apresentar problemas de odor.

## BIBLIOGRAFIA

LEVLIN, J.; SÖDERHJELM, L. *Pulp and paper testing*. Helsinki : Finish Paper Engineers Association and TAPPI, 1999. 287p. (Papermaking Science and Technology Series, Book 17).

SÖDERHJELM, L. *Testing paper products form smell and taint*. TAPPI 1986 International Process and Material Quality Evaluation Conference Proceedings, TAPPI Press, Atlanta.

HOLLMARK, H. *Handbook of Physical and Mechanical Testing of Paper and Paperboard*. New York : R.E. Mark, Ed., Marcel Dekker, 1983. Cap 11.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. *ISO 8586: Sensory analysis*.

TICE, P.A.; OFFEN, C.P. *TAPPI Journal*, v.77, n.12, Dec. 1994.

DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG. *DIN 10955: Verificação da propensão para gerar odor*.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM-E619-84: Verificação da propensão para gerar odor*.

BRITISH STANDARDS INSTITUTION. *BS 6555: Solvente residual em embalagem*.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM-F151-86: Solvente residual em embalagem*.

THOREN, A. Smells and sounds. *Skogindustri* (Oslo-Suécia), n.2, p.4-5, 2004.

SÖDERHJELM, L.; ESKELINEN, S. Characterization of packaging materials with respect to taint and odour. *Appita*, v.38, n.3, p.205-209, May 1985.

MOTA, M.F.; ROSA, R. *Cromatografia em fase gasosa*. São Paulo : IPT, 1996. 60p.

THE MERCK INDEX. *An Encyclopedia of Chemicals, Drugs and Biologicals*. 12.ed. Gibbstown, NJ (USA) : Merck & Co. Inc., 1996.