

PREVISÃO DE PERDA DE ALVURA DE PAPEL OFSETE E CUCHÊ

Mariana Tiemi Iwasaki¹, Daniela Colevati Ferreira¹, Maria Luiza Otero D'Almeida¹

¹ Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo - IPT. Av. Prof. Almeida Prado, 532, prédio 62. Butantã, São Paulo - SP/Brasil. CEP 05508-901.

RESUMO

Testes de envelhecimento acelerado são muito utilizados para prever o tempo de vida útil de materiais. No modelo de Arrhenius assume-se que a velocidade de reação (k) depende unicamente da temperatura em que a reação está ocorrendo, sendo esperada uma relação linear entre o inverso da temperatura absoluta (T) e o logaritmo da velocidade de reação. Neste estudo testes de envelhecimento acelerado baseados nesse modelo foram aplicados para verificar os efeitos de envelhecimento sobre a alvura de um papel ofsete e de um papel cuchê. Os resultados obtidos para ambos os papéis apresentaram a correlação linear esperada pelo modelo de Arrhenius, sendo assim possível prever o tempo necessário para ocorrer uma perda de 4% de alvura a temperatura de 25 °C.

Palavras-chave: Papel, alvura, envelhecimento acelerado, modelo de Arrhenius.

ABSTRACT

BRIGHTNESS LOSS PREDICTION FOR OFFSET AND COUCHÉ PAPERS

Accelerated aging tests are used to predict shelf life of materials. Arrhenius model assumes that the rate of chemical reactions (k) depends exclusively on the temperature at which they occur, and a linear relationship between the inverse of the absolute temperature (T) and the logarithm of the reaction rate is expected. In this study, accelerated aging tests based in this model were carried in order to verify the effect of aging in the brightness of offset and couche papers. For both papers the results obtained showed the linear correlation expected by the Arrhenius model, thus it was possible to predict the time required to occur a 4% brightness loss at a temperature of 25 °C.

Keywords: paper; brightness; accelerated aging; Arrhenius model.

1. INTRODUÇÃO

Durante o seu processo de envelhecimento, o papel está sujeito a degradações que resultam em perdas de propriedades físicas, químicas e ópticas. As três principais reações de degradação do papel são a hidrolítica, a oxidativa e a térmica, sendo a hidrolítica a mais comum delas [1]. A umidade, a presença de oxigênio e a temperatura do ambiente são, respectivamente, os principais agentes desencadeadores das reações de degradação do papel. Contudo, a temperatura, por apresentar maior grau de variação, é considerada como o fator de maior influência sobre a velocidade da reação global de envelhecimento, ou seja, aquela resultante do somatório das três reações de degradação [1].

Testes de envelhecimento acelerado têm sido utilizados para estimar o tempo necessário para a ocorrência de alterações nas propriedades físicas ou químicas de materiais. Estes testes se baseiam em expor o objeto de estudo a condições de elevado nível de energia, ou seja, elevada temperatura, voltagem, pressão, entre outras, e verificar suas ações sobre as propriedades do material [1]. Existem diversos modelos teóricos para explicar os dados obtidos nos testes de envelhecimento acelerado, sendo a escolha do modelo função da condição de estresse empregada no teste [1]. No caso de papéis, o fator de estresse mais empregado é a temperatura, e, portanto, o modelo a ser utilizado é o de Arrhenius [2-4].

$$k = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \text{ ou } \log k = \log A + \left(\frac{-E_a}{2,3RT}\right) \quad \text{Equação 1}$$

onde, k é a velocidade da reação e é proporcional ao inverso do tempo de reação em anos; A é o fator pré-exponencial, uma constante que depende das características da reação; E_a é a energia de ativação em $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$; R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$); T é a temperatura absoluta em kelvin (K) ^[3].

O modelo de Arrhenius (**Equação 1**) prevê uma relação linear entre o logaritmo da velocidade da reação (k) e o inverso da temperatura ($1/T$). Como a constante de velocidade da reação é inversamente proporcional ao tempo de reação, tem-se que o gráfico de $\log(1/t) \times 1/T$ (gráfico de Arrhenius) deve ser uma reta. Quando uma relação linear é obtida em um gráfico de Arrhenius, este pode ser extrapolado para temperaturas menores que as empregadas para a construção do gráfico obtendo-se desta forma uma estimativa do tempo real necessário para que a variação observada em temperatura elevada ocorra na temperatura menor, em geral, temperatura ambiente ^[3].

O procedimento usual adotado para realização dos testes de envelhecimento acelerado baseado no modelo de Arrhenius é: (1) definir um valor aceitável de perda para o parâmetro enfocado; (2) selecionar pelo menos três temperaturas de ensaio de preferência superiores a $100 \text{ }^\circ\text{C}$; (3) determinar para cada temperatura o tempo necessário para atingir a perda definida como aceitável para o parâmetro enfocado; (4) construir o gráfico de Arrhenius; (5) estimar, a partir do gráfico, o tempo necessário para atingir a perda definida para o parâmetro enfocado na temperatura ambiente.

A escolha da propriedade de controle do envelhecimento, do limite aceitável de perda e das temperaturas de ensaio fica a critério do pesquisador, uma vez que estes devem variar de acordo com o material estudado. O emprego de temperaturas elevadas é desejável, pois quanto maior a temperatura, menor o tempo de ensaio. Contudo, deve ser considerado que temperaturas muito elevadas podem causar reações paralelas de degradação, que não ocorreriam em condições naturais de envelhecimento, resultando em gráficos de Arrhenius não lineares e, conseqüentemente, dificultando ou impedindo a aplicação do modelo ^[3].

Em decorrência da possibilidade da presença de reações paralelas que não ocorreriam no processo de envelhecimento real, é sempre recomendável que a correlação entre os resultados de testes de envelhecimento acelerado e os de envelhecimento real seja verificada ^[3, 5].

Neste estudo, foi verificada a aplicabilidade do modelo de Arrhenius para estimar a queda de alvura em relação ao tempo. A queda de alvura normalmente é acompanhada pelo amarelecimento do papel.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Uma amostra de papel ofsete e uma amostra de papel cuchê, procedentes de fabricantes nacionais distintos e altamente conceituados no setor, foram utilizadas no estudo. Estas amostras foram caracterizadas quanto aos parâmetros indicados na **Tabela 1**.

Tabela 1 - Ensaio, procedimentos e equipamentos

Ensaio	Procedimento
Gramatura	ABNT NBR NM ISO 536: 2000 ^[6]
Fator de reflectância no azul - Alvura	ABNT NBR NM-ISO 2469:2004 ^[7]
Cinzas ($525 \text{ }^\circ\text{C}$)	ABNT NBR 13999:2003 ^[8]
Microscopia eletrônica de varredura	As imagens foram obtidas utilizando-se elétrons secundários, segundo procedimento indicado pelo fabricante do equipamento.
Espectroscopia de dispersão de raios-X	A análise dos elementos presentes na amostra foi realizada utilizando-se três interações, tendo sido desconsiderado o pico referente ao Au, empregado como supressor de carga elétrica.

Os testes de envelhecimento acelerado das duas amostras foram realizados de acordo com a norma técnica ISO 18924:2000 ^[5]. Corpos de prova de tamanho $10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$ foram

submetidos ao calor seco em estufa. As temperaturas e períodos de exposição são mostrados na **Tabela 2**.

Tabela 2 - Condições de envelhecimento acelerado

Papel ofsete		Papel cuchê	
Temperatura (°C)	Tempo (h)	Temperatura (°C)	Tempo (h)
80 ± 2 ^a	192	80 ± 2	192
105 ± 2 ^b	192	105 ± 2	192
120 ± 2	24	120 ± 2	24
150 ± 2 ^c	120	150 ± 2	120

Nota Tabela 1: as temperaturas de envelhecimento foram escolhidas com base nas normas técnicas a) ABNT NBR 14915:2002^[9], b) ABNT NBR 14926:2003^[10] e c) Consulta Pública 65/2012^[11].

A alvura foi determinada de acordo com a norma técnica ABNT NBR NM-ISO 2469:2004^[7], utilizando-se um Refletômetro Elrepho 3300 – Datacolor.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização das amostras

Na **Tabela 3**, são apresentados os resultados da caracterização física e química das amostras de papel ofsete e de papel cuchê.

Tabela 3 - Caracterização física e química das amostras de papel estudadas

Ensaio	Papel Ofsete		Papel Cuchê	
Gramatura (g/m ²)	75,7 ± 0,6		115,7 ± 0,6	
Alvura, UV incluído (%)	104,08 ± 1,10		95,43 ± 0,36	
Alvura, UV excluído (%)	87,79 ± 0,85		87,24 ± 0,46	
Teor de cinzas (%)	18,35 ± 0,02		49,36 ± 0,15	
Composição química elementar (% em massa)	Face A	Face B	Face A	Face B
	C = 43,23	C = 50,16	C = 14,40	C = 14,95
	O = 41,95	O = 42,66	O = 30,63	O = 30,35
	Cl = 0,68 Ca = 14,14	Na = 0,36 Cl = 0,81 Ca = 6,01	Ca = 54,98	Ca = 54,70

Os resultados de composição química elementar indicam a presença de carbonato de cálcio em ambas as amostras. Como esperado, a quantidade deste material inorgânico na amostra “Papel Cuchê” é maior que na amostra “Papel Ofsete” (cerca de quatro vezes).

A superfície das amostras foi investigada por microscopia eletrônica de varredura. As fotomicrografias obtidas são mostradas nas **Figuras 1 e 2**. No caso do “Papel Ofsete”, em ambas as faces observam-se fibras celulósicas, enquanto no caso do “Papel Cuchê”, por ele ter suas faces revestidas com pigmento mineral, as fibras celulósicas não aparecem.

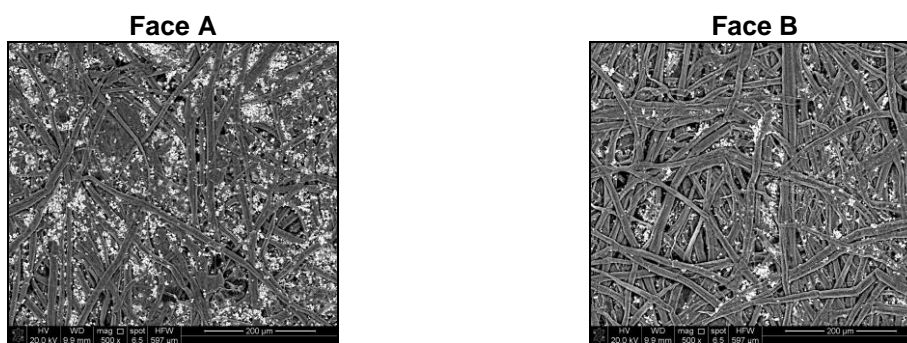


Figura 1 - Imagens em microscopia eletrônica de varredura das faces do “Papel Ofsete”.

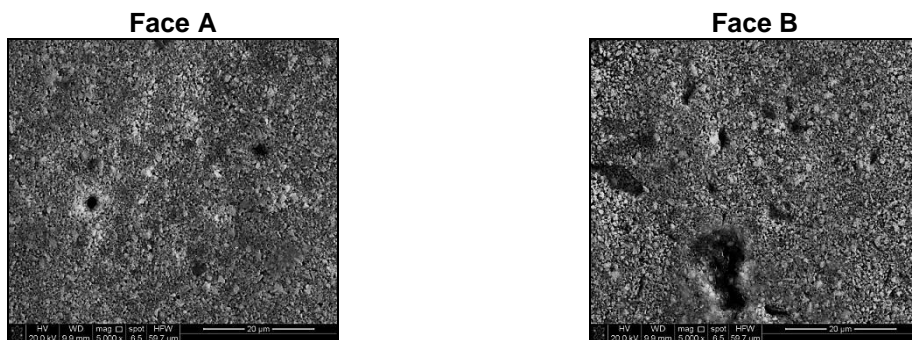


Figura 2 - Imagens em microscopia eletrônica de varredura das faces do “Papê Cuchê”.

3.2 Envelhecimento acelerado

Os gráficos de perda das alvuras com UV incluído e UV excluído em função do tempo de exposição ao calor seco para a amostra “Papê Ofsete” são mostrados na Figura 3.

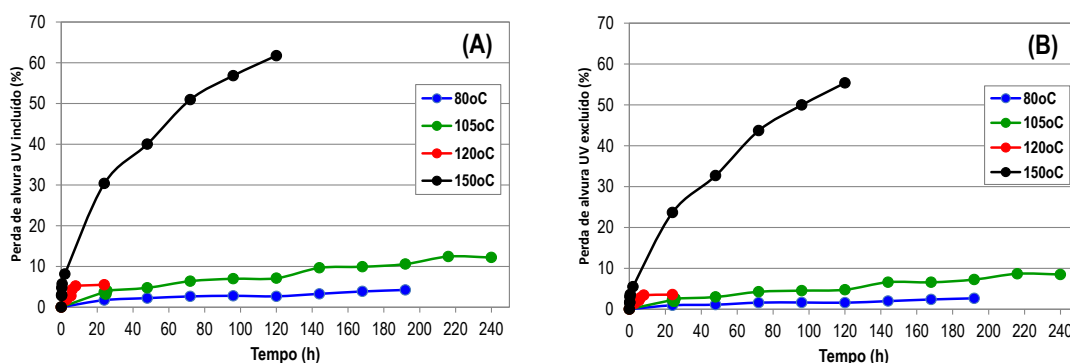


Figura 3 - Perda de alvura (A) UV incluído e (B) UV excluído em função do tempo de exposição ao calor seco para a amostra “Papê Ofsete”.

Da Figura 3, observa-se que as quedas nos valores de alvura com UV excluído são menores do que as quedas nos valores de alvura com UV incluído. Este tipo de comportamento está dentro do esperado para esta propriedade, uma vez que na alvura com UV incluído tem-se a contribuição de branqueadores ópticos, que acabam se degradando/volatilizando mais rapidamente na presença do calor. Verifica-se também que, para temperatura de 150 °C, a exposição ao calor por mais de 2 h resulta em perdas de alvura mais acentuadas em relação às outras temperaturas empregadas no estudo. Este resultado sugere que, para tempos de exposição prolongados à temperatura de 150 °C, outras reações contribuem para o processo de queda de alvura.

Os gráficos de perda de alvura em função do tempo de exposição ao calor para o papel cuchê são apresentados na Figura 4. Este papel apresenta comportamento semelhante ao observado para o papel ofsete, contudo os valores de perda de alvura para $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ são menores que os encontrados para o papel ofsete. Por outro lado, as perdas para as temperaturas iguais ou menores que 120 °C são maiores no papel cuchê em comparação com o papel ofsete.

Para construção do modelo de Arrhenius, é necessário definir o limite aceitável de perda da propriedade investigada, neste caso a alvura do papel. Foi definido como limite 4 % de perda de alvura com UV incluído.

Na Tabela 4, são apresentados os tempos de exposição necessários, em cada temperatura estudada, para se atingir a perda de alvura - UV incluído, de 4 %. A partir destes dados, foram construídos os gráficos de Arrhenius ($1/\text{temperatura} \times \log(1/\text{tempo})$) para cada um dos papéis analisados (Figura 5).

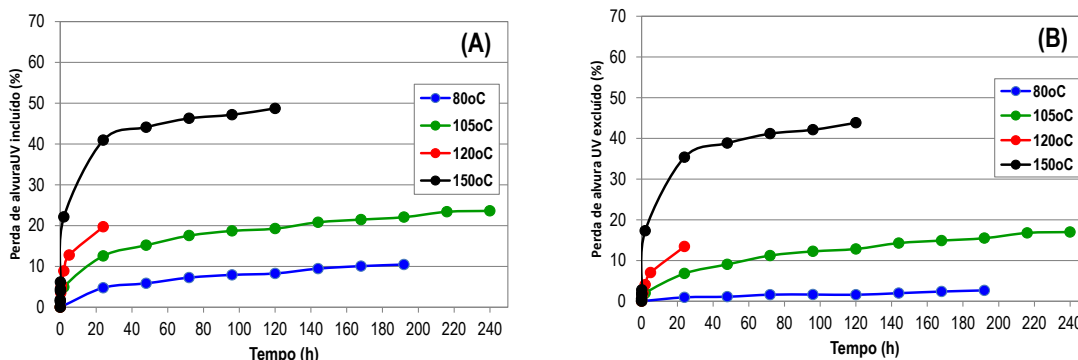


Figura 4 - Perda de alvura (A) UV incluído e (B) UV excluído em função do tempo de exposição ao calor seco para a amostra papel cuchê.

Tabela 4 - Tempo necessário para atingir a perda de alvura - UV incluído, de 4 % em cada uma das temperaturas estudadas.

T (°C)	Tempo (h)	
	Papel Ofsete	Papel Cuchê
80	192,0	24,0
105	25,5	2,0
120	6,1	0,5
150	0,3	0,1

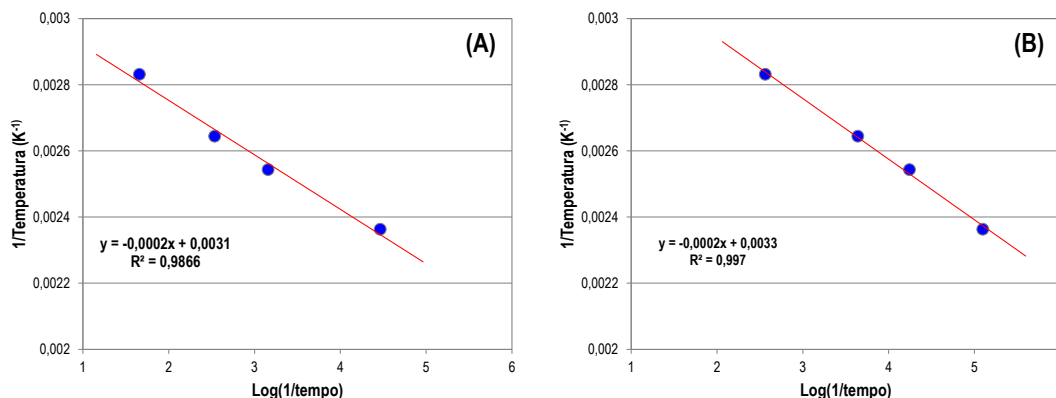


Figura 5 - Gráfico de Arrhenius considerando 4% de perda de alvura UV incluído para (A) “Papel Ofsete” e (B) “Papel Cuchê”.

Como os gráficos de Arrhenius resultaram em retas, tem-se que as curvas obtidas podem ser extrapoladas para temperatura de 25 °C, estimando-se os tempos para que as amostras de papel estudadas atinjam uma perda de 4 % da alvura com UV incluído. Para tal, empregam-se as equações de retas apresentadas na **Figura 5**, resultando um tempo 324 dias para o papel ofsete e 321 dias para o papel Cuchê.

4. CONCLUSÃO

Foi possível aplicar o modelo de Arrhenius para estimar a queda de alvura em relação ao tempo das amostras de papel ofsete e cuchê empregadas no estudo. Verificou-se que, apesar dos papéis estudados apresentarem superfícies distintas, o tempo necessário para um mesmo valor de queda de alvura (4%) é muito próximo, cerca de 320 dias, indicando que a velocidade de reação de envelhecimento que causa a queda de alvura do papel é praticamente a mesma nas duas amostras.

REFERÊNCIAS

1. Pork, J.H. "Rate of paper degradation: the predictive value of artificial aging tests", *European Commission on Preservation and Access*, Amsterdam, 40p. (2000)
2. Zou, X.; Uesaka, T.; Gurnagul, N. "Prediction of paper permanence by accelerated ageing II. Comparison of the predictions with natural aging results". *Cellulose*, v.3, p.269-279. (1996)
3. Celina, M.; Gillen, K.T.; Assink, R.A. "Accelerated aging and lifetime prediction: Review of non-Arrhenius behavior due to two competing processes". *Polymer Degradation and Stability*, v.90, p.395-404. (2005)
4. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. *ASTM F 1980-07* – "Standard Guide for Accelerated Aging of Sterile Barrier Systems for Medical Devices". West Conshohocken, 8p (2009)
5. INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION - ISO. *ISO 18924:2000* – "Imaging materials - Test method for Arrhenius - Type predictions". Geneva, 14p. (2000)
6. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. *ABNT NBR NM-ISO 536* – "Papel e cartão – Determinação da gramatura", 7p. (2000)
7. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. *ABNT NBR NM-ISO 2469* – "Papel, cartão e pasta celulósica – Medição do fator de reflectância difusa", 21p. (2004)
8. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. *ABNT NBR 13999* – "Papel, cartão, pastas celulósicas e madeira – Determinação do resíduo (cinza) após a incineração a 525 °C", 4p. (2003)
9. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICA – ABNT. *ABNT NBR 14915* – "Papel e cartão - Envelhecimento acelerado - Tratamento com calor seco a 105°C", 4p. (2002)
10. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICA – ABNT. *ABNT NBR 14926* – "Papel e cartão - Envelhecimento acelerado - Tratamento com calor úmido a 80 °C e umidade relativa de 65 %", 6p. (2003)
11. BRASIL. Consulta Pública 65/2012. "Proposta de Resolução que aprova o Regulamento Técnico Mercosul e equipamentos de papel e cartão destinados ao contato com alimentos durante a cocção ou aquecimento em forno". Disponível em <http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/e62dbd80d16684096fc9e551355428f/consulta_Publica_n_65_GGALI.pdf?MOD=AJPERES>, consultado em 14/04/2014