

Análise de defeitos residuais em papel comercial através de Espectroscopia Fotoacústica

Análisis de defectos residuales en papel comercial por medio de Espectroscopia Fotoacústica

Analysis of Residual Defects on Commercial Paper through Photoacoustic Spectroscopy

Daniele Toniolo Dias¹

Resumo: O presente trabalho apresenta a aplicação da Espectroscopia Fotoacústica na análise de defeitos residuais em papel comercial. Para a diferenciação da identidade das substâncias foi comparado o espectro medido com o espectro de referência na região de 200-2600 nm. A comparação dos espectros de fotoacústica foi capaz de diferenciar duas qualidades de cola nacional e importada utilizadas pela indústria Klabin do Paraná S/A na fabricação de papel. A análise da composição de resíduos provenientes do processo de fabricação de papel indicou a cola internacional como material de partida mais adequado para a confecção do produto final.

Palavras-chave: cola; espectroscopia fotoacústica; padrão de qualidade.

Resumen: En este trabajo se presenta la aplicación de la espectroscopia fotoacústica en el análisis de defectos residuales en papel comercial. Para diferenciar la identidad de las sustancias se comparó lo espectro obtenido con lo espectro de referencia en la región de 200-2600 nm. La comparación de los espectros de fotoacústica son capaces de distinguir dos tipos de pegamento, una nacional y una importada, que se utilizan en la industria de la fabricación de papel, Klabin Paraná S/A. El análisis de la composición de los residuos provenientes del proceso de fabricación de papel resultó en el pegamento internacional como material más adecuado para la fabricación del producto final.

Palabras clave: pegamento; espectroscopía fotoacústica; norma de cálida.

Abstract: *This work presents the application of Photoacoustic Spectroscopy in the analysis of residual defects in commercial paper. To distinguish the identity of the substances was compared the measured spectrum with the reference spectrum in the region of 200-2600 nm. The comparison of the photoacoustic spectra was able to distinguish two kinds of national and international glue used by industry Klabin Parana S/A in papermaking. By the analysis of the composition of the wastes from the papermaking process, it was indicated the international glue as the most suitable starting material for the manufacturing of the final product.*

Keywords: *glue; photoacoustic spectroscopy; quality standard.*

¹Doutora em Física, líder do Grupo de Estudos em Física Aplicada, docente no Departamento Acadêmico de Física da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, PR, 84016-210, Brasil. email: danieletdias@utfpr.edu.br

1. Introdução

A Klabin S/A é uma indústria integrada que produz papéis e é a maior exportadora de embalagens do País. O papel cartão, um dos seus produtos, é destinado à fabricação de embalagens de líquidos e embalagem semirrígida, em que se exige boa qualidade de impressão, segurança e resistência. Devido a estas aplicações, esse papel deve ser produzido sem deformações e com boas qualidades superficiais. O papel cartão produzido pela Klabin possui três camadas de revestimento que garantem uma excelente qualidade na superfície de impressão para os processos gráficos *offset*, roto-gravura e flexografia. Para um controle de qualidade do produto final, os materiais de partida devem combinar suas características no processo de fabricação e remover a eventual contaminação presente.

A cola utilizada no material de partida confere ao papel, resistência à penetração de ácido láctico e peróxido de hidrogênio. Em 2003, a fim de reduzir custos, a empresa substituiu uma cola importada, que no presente trabalho será denominada Cola 2 - Importada, por uma cola nacional denominada Cola 1 - Nacional. Entretanto, após a troca do material de partida, os papéis cartões começaram a apresentar manchas. Outro fato observado durante a calandragem do papel, processo utilizado para obter uma espessura constante, foi o surgimento de resíduos escuros que ocasionaram a ruptura do papel. A base provável deste resíduo desconhecido pode ser papel, breu ou polímero. Na tentativa de demonstrar que a Cola1 não estava dentro dos padrões adequados, a Klabin conjuntamente com o Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá utilizou o método de verificação de sólidos totais, fixos e voláteis. Entretanto, não foi possível sugerir uma diferença entre as duas colas através da determinação e comparação do teor de sólidos da Cola 1 e da Cola 2.

Neste contexto, aplicou-se a técnica não destrutiva de Espectroscopia Fotoacústica (PAS), que permite a análise espectroscópica na região do visível e do infravermelho (DIAS *et al*, 2014; ROSENCWAIG, 1980). Por meio de caracterização espectroscópica detectou-se o material que resultou no aparecimento de manchas e do resíduo desconhecido no processo de fabricação de papel.

2. Aspectos experimentais

2.1. Amostra

A composição exata da cola é protegida por propriedade intelectual de seus fabricantes. Contudo, de forma geral são constituídas por breu, que são ácidos resínicos,

amido, água, dímero de aquil-ceteno (AKD) e um polímero base. Algumas colas utilizam o acetato de polivinila (PVA) como polímero em sua formulação, um monômero de acetato de vinila (MVA) derivado de eteno. Por sua vez, o PVA pode ser transformado em cloroacetato de polivinila. Esta rota é a origem de fibras têxteis, adesivos, vernizes, tratamento de papel, entre outros. No entanto, não é necessário o completo conhecimento da composição da cola para estabelecer uma comparação entre as duas e analisar a origem dos resíduos via PAS (NUGLISCH *et al*, 2005; PEDROCHI *et al*, 2005).

Para as medidas de espectroscopia fotoacústica, as amostras foram cortadas na forma de discos com diâmetro de $(5000 \pm 1) \mu\text{m}$, adequado para a célula fotoacústica, tendo a mesma quantidade em massa, mas espessura variante em cada amostra. Todo o cuidado foi tomado para que a radiação não incidisse no alumínio da célula.

2.2. Espectroscopia Fotoacústica

O efeito fotoacústico é obtido em uma célula que é constituída por um recipiente de alumínio hermeticamente fechado, preenchido por um gás (em geral o ar), no qual existe uma janela de vidro que permite a entrada de luz. Um feixe de luz modulada atravessa a janela e atinge a amostra. Por um processo de dês-excitação não radiativo, a radiação absorvida é transformada em energia térmica.

A Figura 1 mostra o diagrama da montagem experimental utilizada para a realização das medidas dos espectros de absorção óptica. Leia-se: monocromador MC, filtro para ordem superior de difração F, modulador M, espelho E, lentes L e computador para aquisição de dados PC.

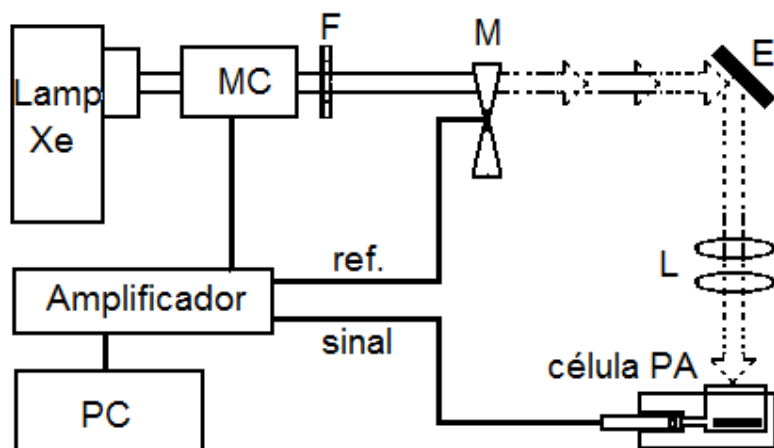


Figura 1: Espectrômetro fotoacústico.
Fonte: autoria própria.

Uma lâmpada de arco de Xenônio de 1000 W (Oriental 68820) é utilizada como fonte de radiação. A luz emitida é então colimada na fenda de entrada de um monocromador de varredura (Oriental 77250) e é difratada em um comprimento de onda (λ) selecionado por meio de grades para a região: visível (Oriental 77296, $\lambda=180$ a 800 nm), infravermelho próximo (Oriental 77299, $\lambda= 800$ a 1600 nm) e infravermelho médio (Oriental 77300, $\lambda= 1600$ a 3200 nm). Os comprimentos de onda difratados passam por uma fenda de 3000 μm de largura. Ordens superiores de difração são eliminadas através de filtros óticos especiais. A luz monocromática é modulada por um *chopper* (Stanford SR 540) gerando o sinal de referência que é fornecido ao canal do pré-amplificador (EGG 5110). A luz colimada e modulada é focada por meio de duas lentes de quartzo. O feixe de luz é dirigido para célula fotoacústica passando por uma janela de quartzo. O corpo da célula fotoacústica tem acoplado um microfone capacitivo altamente sensível (Brüel e Kjaer BK 4166). O sinal fotoacústico é coletado pelo microfone e enviado para o pré-amplificador. Através de um microcomputador, que controla toda instrumentação, os espectros de interesse, são obtidos automaticamente. O espectro fotoacústico é normalizado pelo espectro de emissão da lâmpada.

Os experimentos foram realizados usando frequência de modulação de 20 Hz e potência da luz em 900 W, em três regiões espectrais: no Visível (200-800 nm), no Infravermelho Próximo (800-1600 nm) e Médio (1600-2600 nm).

3. Resultados e discussões

Na faixa do Visível (VIS), curvas inferiores [Figura 2 (a)], observa-se uma tênue diferença entre as duas colas, provavelmente referente ao polímero base. Na faixa espectral 1600-2600 nm, curvas superiores [Figura 2 (c)], as duas colas não mostraram qualquer diferença significativa, pois as bandas de absorção perto de 1950 nm (água livre) e em 2300 nm (água estrutural) (DIAS *et al*, 2005; GANZAROLLI *et al*, 1988) são características da presença intrínseca das amostras de cola, em consequência da cura realizada em 24 horas e sob exposição ao ar.

No entanto, a região de 800-1600 nm [Figura 2 (b)], mostra aparentemente uma diferença entre as duas colas. Pode-se ver pela evolução do espectro que a partir de 900 nm, a curva da Cola 1 - Nacional - está mais elevada do que a Cola 2 - Importada. As duas curvas evoluem separadas até se sobreporem perto de 1400 nm. Nesta região, entre 1400 a 1600 nm, é comum a presença de alguns *overtones* da água (DIAS *et al*, 2005; GANZAROLLI *et al*, 1988), o que é compatível com a característica da base das duas colas.

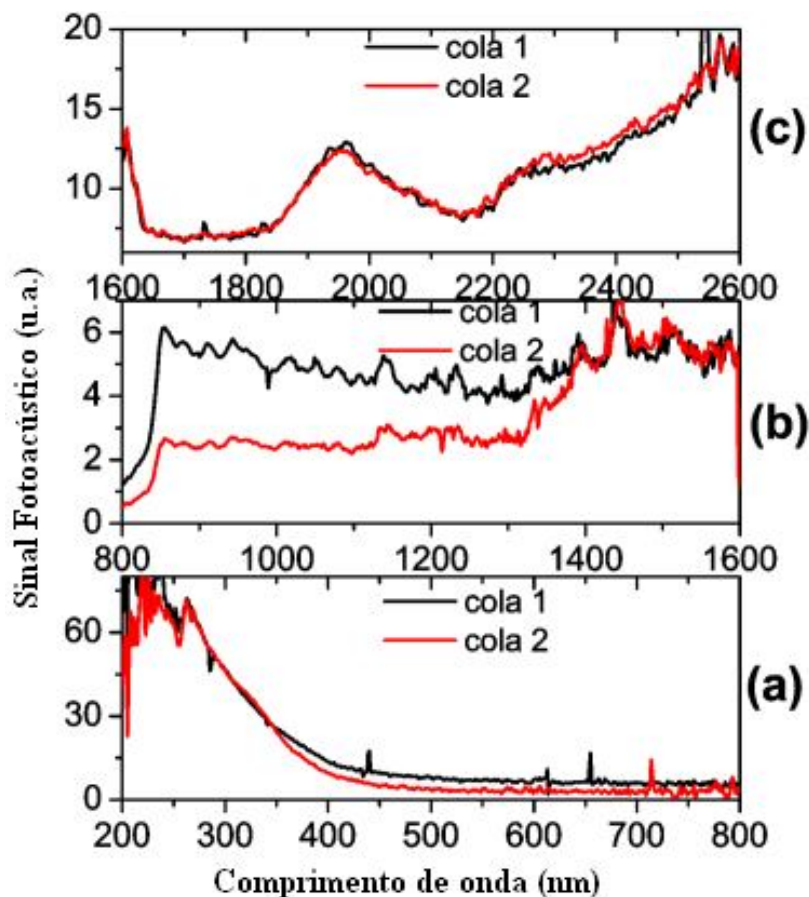


Figura 2: Espectros das colas após cura em ar (a) VIS (b) Infravermelho Próximo (c) Infravermelho Médio.

Devido à sobreposição das bandas de absorção na faixa do visível, realizou-se um ajuste gaussiano conforme a Figura 3. O melhor ajuste possível aos dados experimentais foi encontrado com deconvolução do espectro em três picos.

Esta separação de picos foi realizada na tentativa de diferenciar as duas colas através dos centros das bandas de absorção. Os ajustes na Figura 3 mostram uma banda de absorção para a Cola 2 - Importada em torno de 320 nm e outra em torno de 360 nm para a Cola 1 - Nacional [Figura 3 (b)].

O resíduo desconhecido foi macerado e analisado por meio da PAS. Como a característica escura do resíduo não permitia uma análise *in natura*, o mesmo foi diluído em sílica branca que não apresenta absorção óptica na faixa espectral utilizada.

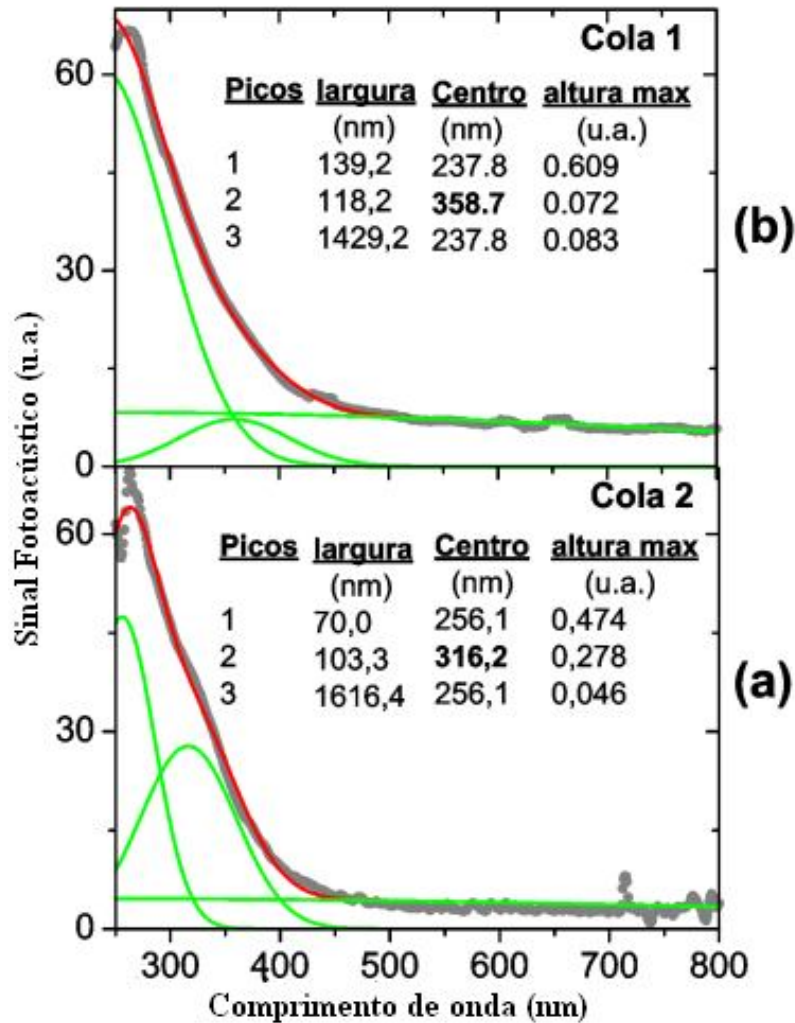


Figura 3: Deconvolução Gaussiana das colas: (a) Importada e (b) Nacional.

Os resultados são apresentados na Figura 4. A curva inferior [Figura 4 (a)], na faixa VIS, mostra essencialmente uma banda larga entre 300 nm e 500 nm, o que comparativamente à Figura 3 (b) pode ser atribuída à banda de 360 nm da Cola 1-Nacional. Na curva superior, [Figura 4 (c)] região 1600-2600 nm, há novamente uma característica de água estrutural, como observado nas duas colas. Na região de 800-1600 nm [Figura 4 (b)], a principal característica deste resíduo é a forte semelhança com a Cola 1-Nacional [ver curva central da Figura 2 (b)]. Com isso, pode-se concluir que parte do resíduo é proveniente da cola utilizada.

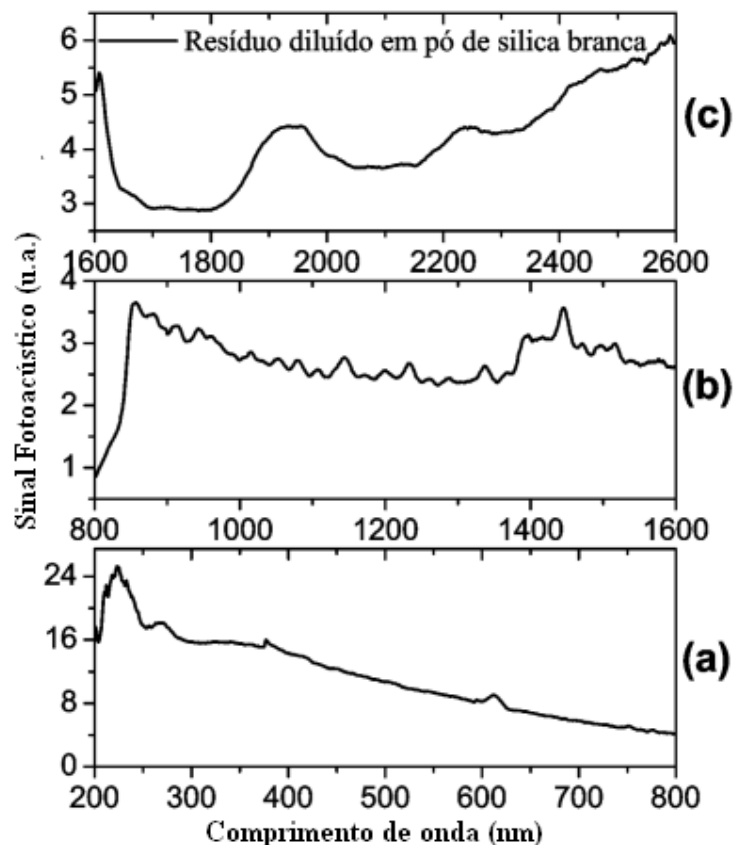


Figura 4: Espectros do resíduo após diluição em sílica branca (a) VIS (b) Infravermelho Próximo (b) Infravermelho Médio.

Cada papel cartão produzido com mancha, num total de cinco cores diferentes, foi catalogado pela própria indústria Klabin. Para comprovar que todos os eventos foram resultados da troca da cola e não de uma possível mudança no processo de fabricação estas manchas também foram analisadas no visível (200-800 nm) e estão apresentadas na Figura 5. A Figura 5 (c) mostra esquematicamente o papel cartão branco com suas respectivas manchas catalogadas pela empresa.

A iluminação da amostra foi feita somente na parte manchada do papel conforme ilustrado na Figura 5 (c). Por intermédio da comparação entre as curvas referentes ao papel branco manchado, Figura 5 (a), com a curva para o papel puro (branco – sem mancha), Figura 5 (b), percebe-se que o papel branco manchado apresenta banda de absorção mais larga em 360 nm característico do resíduo e da Cola 1-Nacional.

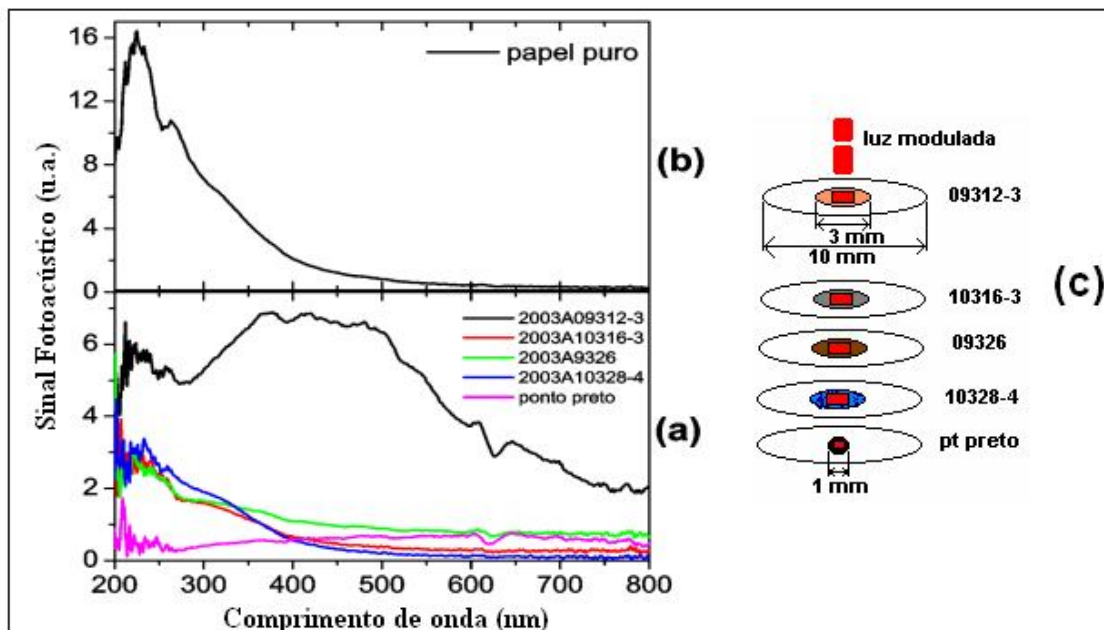


Figura 5: Espectros na região do visível para: (a) as manchas, em papel cartão branco, codificadas pela empresa e (b) o papel branco (sem mancha). (c) Esquema para as respectivas manchas de diferentes cores e tamanhos presentes no papel cartão branco.

Finalmente, a indústria Klabin de Papel, respaldada por este estudo, efetivou uma vitória, constatando o fornecimento de produto nacional diverso do contratado e retomou o uso de material de partida sem efeito residual, ou seja, a Cola Importada.

4. Conclusão

A verificação do teor de sólidos totais, fixos e voláteis não encontrou diferença entre as colas estudadas e, portanto, não mostrou que a utilização da Cola Nacional na fabricação de papel ocasionou o aparecimento de resíduos e manchas no papel. Provavelmente porque a Cola 1 e a Cola 2 possuem a mesma porcentagem de matéria orgânica e inorgânica. Entretanto, a Espectroscopia Fotoacústica se mostrou apta como ferramenta para avaliação de qualidade de materiais de partida, neste caso da cola utilizada para a fabricação de papel.

Por meio desta técnica não destrutiva, entende-se que foi possível diferenciar as duas qualidades de cola comparando seus centros absorvedores e ainda, detectar a existência da Cola Nacional no resíduo desconhecido e nas manchas produzidas no produto final. Os resultados sugeriram para a Klabin do Paraná S/A que a Cola Importada deve ser usada na produção de papel cartão sem deformações e com boas qualidades superficiais.

5. Referências bibliográficas

DIAS, D. T. *et al.* (2014). *Photoacoustic spectroscopy and thermal diffusivity measurement on hydrogenated amorphous carbon thin films deposited by plasma-enhanced chemical vapor deposition*. Diamond and Related Materials 48, p. 1-5.

DIAS, D. T. *et al.* (2005). *Statistical design of experiments: study of cross-linking process through phase-resolved photoacoustic method as multivariable response*. Applied Spectroscopy 59 (2), p. 173-180.

GANZAROLLI, M. O. *et al.* (1988). *Low-Density Polyethylene Depth Profile Analysis by Photoacoustic Spectroscopy*. Journal of Applied Polymer Science 35 (7), p. 1791-1802.

NUGLISCH, L. E. R., *et al.* (2005). *Photoacoustic spectroscopy to evaluate the penetration of two antifungal agents through the human nail*. Journal of Physique IV 125, p. 631-633.

PEDROCHI, F., *et al.* (2005). *Photoacoustic spectroscopy to evaluate the penetration rate of three different sunscreens into human skin in vivo*. Journal Physique IV 125, p. 757-759.

ROSENCWAIG, A. *Photoacoustic and Photoacoustic Spectroscopy*. New York: John Wiley & Sons, 1980.

6. Agradecimentos

A autora agradece ao CNPQ pelo suporte financeiro e ao Prof. Dr. Antonio Carlos Bento pela orientação.

.....

Artigo recebido para avaliação em 20/08/2014 e aceito para publicação em 09/11/2014.