



CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS



Dissertação de Mestrado

FLAUDILENIO EDUARDO LIMA

**ANÁLISE DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DAS TINTAS PARA COBERTURA DO
PAPEL EM FUNÇÃO DO SEU ENVELHECIMENTO E DO MINERAL UTILIZADO**

Belo Horizonte

2026

FLAUDILENIO EDUARDO LIMA

**ANÁLISE DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DAS TINTAS PARA COBERTURA DO
PAPEL EM FUNÇÃO DO SEU ENVELHECIMENTO E DO MINERAL UTILIZADO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do CEFET-MG, na área de concentração de Ciência e Desenvolvimento de Materiais, na Linha de Pesquisa em Seleção, Processamento e Caracterização, como parte integrante dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Renato Perdigão de Paiva

Coorientador: Dr. Bruno Cordeiro Silva

Belo Horizonte

2026

L732a Lima, Flaudilenio Eduardo.
Análise das propriedades ópticas das tintas para cobertura do papel em função do seu envelhecimento e do mineral utilizado / Flaudilenio Eduardo Lima. – 2026.
128 f. : il.
Orientador: Paulo Renato Perdigão de Paiva.
Coorientador: Bruno Cordeiro Silva.
Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Belo Horizonte, 2026.
Bibliografia.
1. Espectrometria ultravioleta. 2. Propriedades ópticas. 3. Revestimentos de papel. 4. Envelhecimento. 5. Pigmentos. I. Paiva, Paulo Renato Perdigão de. II. Silva, Bruno Cordeiro. III. Título.
CDD: 676.235



ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO Nº 5 / 2026 - POSMAT (11.52.07)

Nº do Protocolo: 23062.015501/2026-17

Belo Horizonte-MG, 26 de março de 2026.

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

*ANÁLISE DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DAS TINTAS PARA COBERTURA
DO PAPEL EM FUNÇÃO DO SEU ENVELHECIMENTO E DO MINERAL
UTILIZADO*

Autor: Flaudilenio Eduardo Lima

Orientador: Prof. Dr. Paulo Renato Perdigão de Paiva

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou em 26 de março de 2026 esta Dissertação:

Prof. Dr. Paulo Renato Perdigão de Paiva (ORIENTADOR)
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

Dr. Bruno Cordeiro Silva (COORDENADOR)
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

Prof. Dr. Wellington Lopes (EXAMINADOR INTERNO)
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET-MG

Prof. Dr. Leonardo Dalseno Antonino (EXAMINADOR EXTERNO)
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET-MG

Prof. Dr. Philipe Augusto Pocidonio Silva (EXAMINADOR EXTERNO)
Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG

(Assinado digitalmente em 27/03/2026 12:18)
BRUNO CORDEIRO SILVA
TECNICO DE LABORATORIO AREA
CDIP (11.52.11)
Matricula: 1676875

(Assinado digitalmente em 27/03/2026 11:42)
LEONARDO DALSENO ANTONINO
PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO
DEMAT (11.55.06)
Matricula: 3385664

(Assinado digitalmente em 27/03/2026 12:30)
PAULO RENATO PERDIGÃO DE PAIVA
SUBCOORDENADOR - SUBSTITUTO
CEMAT (11.51.06)
Matricula: 2112363

(Assinado digitalmente em 26/03/2026 21:00)
WELLINGTON LOPES
PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO
DEMAT (11.55.06)
Matricula: 2579287

(Assinado digitalmente em 27/03/2026 07:56)
PHILIPPE AUGUSTO POCIDONIO SILVA
ASSINANTE EXTERNO
CPF: ###.###.246-##

Dedico este trabalho a minha esposa, meu
filho, família e amigos.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, que sempre me abençoou e me proporcionou vivenciar as melhores coisas e conseguir vencer todos os desafios e dificuldades durante a jornada de realização do mestrado.

Aos meus pais que sempre me educaram e foram exemplo de humildade, caráter e honestidade. Me impulsionam em todos os projetos de vida e torcem muito para que consiga vencer as etapas vividas.

À minha esposa Letícia Balduino pela compreensão, companheirismo, pelo apoio incomparável neste período e em todos os momentos da nossa vida, sempre me incentivando, impulsionando e fazendo acreditar que é possível.

Ao meu filho Anthony Balduino Lima que após sua chegada me fez entender o sentido da vida.

Ao Prof. Dr. Paulo Perdigão, pela orientação, confiança que me foi transmitida, pela dedicação ao acompanhamento no desenvolvimento dos trabalhos e ajuda sempre que necessárias para alcançarmos nossos objetivos.

Ao meu co-orientador Prof. Dr. Bruno Cordeiro, que acreditou no meu potencial e foi muito importante dando orientações e apoio nos momentos de realização deste trabalho.

Aos meus amigos Thiago Carvalho, Jeferson Oliveira, João Marcos Antunes e Igor Correa que me estimularam a ingressar e depois apoiaram muito em meus estudos durante toda a realização do mestrado.

Aos meus colegas de jornada Rômulo Xavier e Rafael Bruno por todo apoio técnico durante o desenvolvimento da pesquisa.

Ao Diogo Gomide, aluno da Iniciação Científica que apoiou com muita dedicação realizando comigo todos os testes, formulações, ensaios e acompanhamento da pesquisa.

À empresa Braschemical meus sinceros agradecimentos pelo apoio e doação dos reagentes necessários para a formulação das tintas.

Ao Centro de Inovação e Tecnologia do SENAI-MG pelo apoio na realização de ensaios fundamentais na caracterização das tintas formuladas e nos envelhecimentos estudados.

Aos funcionários do laboratório do Departamento de Engenharia de Materiais CEFET-MG, por permitir a utilização de equipamentos fundamentais para a construção dessa pesquisa.

À FAPEMIG, CAPES e CNPq, órgãos de fomento que viabilizaram este trabalho e pelos incentivos às pós-graduações

À todas as pessoas que mesmo não mencionadas aqui contribuíram para a conclusão deste trabalho de pesquisa.

“Se eu vi mais longe, foi por estar sobre
ombros de gigantes.”

(ISAAC NEWTON, 1675)

RESUMO

A crescente demanda por revestimentos de papel com alto desempenho óptico tem impulsionado a busca por pigmentos com propriedades ópticas aprimoradas, tais como opacidade, brilho e alvura, essenciais para o desempenho gráfico e visual durante o processo de impressão. Nesse contexto, este estudo teve como objetivo avaliar as alterações nas propriedades ópticas das tintas aplicadas em revestimentos de papéis em função do envelhecimento acelerado e do mineral utilizado na camada de cobertura. Foram investigados caulim, dióxido de titânio, carbonato de cálcio, gesso e talco, inicialmente caracterizados por fluorescência de raios X (FRX), difração de raios X (DRX) e espectrometria UV-Vis. As análises por UV-Vis revelaram elevados valores de reflectância na região do visível (400–720 nm), com aproximadamente 85% para o caulim, valores superiores a 90% para o carbonato de cálcio, gesso e talco, e próximos de 100% para o dióxido de titânio, confirmando a adequação desses minerais para aplicações em revestimentos de papel. A partir desses materiais, foram preparadas formulações de revestimento, convertidas em pastilhas e submetidas a caracterizações estruturais, químicas, morfológicas e ópticas. As amostras foram então expostas a um processo de envelhecimento acelerado em câmara climática, sob condições controladas de radiação UV, temperatura e umidade, por um período de cinco meses, com avaliações periódicas, utilizando espectrometria UV-Vis, difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Os resultados pós-envelhecimento foram comparados aos dados iniciais, permitindo avaliar a estabilidade óptica, a preservação das fases cristalinas e as alterações microestruturais e químicas das tintas formuladas. De modo geral, os minerais apresentaram estabilidade estrutural, enquanto as alterações ópticas dependeram do tipo de pigmento, destacando-se o dióxido de titânio, caulim e o talco como sendo os sistemas de maior estabilidade. Esses resultados contribuem para uma melhor compreensão da durabilidade e do desempenho óptico de revestimentos minerais aplicados a papéis.

Palavras-chave: Espectrometria UV-Vis, propriedades ópticas, revestimento de papel, envelhecimento acelerado, pigmentos minerais.

ABSTRACT

The growing demand for paper coatings with high optical performance has driven the search for pigments with enhanced optical properties, such as opacity, brightness, and whiteness, which are essential for graphic and visual performance during the printing process. In this context, this study aimed to evaluate changes in the optical properties of coating inks applied to paper as a function of accelerated aging and the mineral used in the coating layer. Kaolin, titanium dioxide, calcium carbonate, gypsum, and talc were investigated and initially characterized by X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD), and UV–Vis spectrometry. UV–Vis analyses revealed high reflectance values in the visible region (400–720 nm), with approximately 85% for kaolin, values above 90% for calcium carbonate, gypsum, and talc, and values close to 100% for titanium dioxide, confirming the suitability of these minerals for paper coating applications. Based on these materials, coating formulations were prepared, converted into pellets, and subjected to structural, chemical, morphological, and optical characterizations. The samples were then exposed to an accelerated aging process in a climatic chamber under controlled conditions of UV radiation, temperature, and humidity for a period of five months, with periodic evaluations carried out using UV–Vis spectrometry, X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Post-aging results were compared with the initial data, allowing the assessment of optical stability, preservation of crystalline phases, and microstructural and chemical changes in the formulated coating inks. Overall, the minerals exhibited structural stability, while optical changes depended on the pigment type, with titanium dioxide, kaolin, and talc standing out as the most stable systems. These results contribute to a better understanding of the durability and optical performance of mineral coatings applied to paper.

Keywords: UV-Vis spectrometry, optical properties, paper coating, accelerated aging, mineral pigments.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Microscopia eletrônica de varredura de uma folha de papel ofício branca mostrando o reticulado de celulose. No detalhe, as partículas empregadas como carga.	21
Figura 2- Benefícios e desvantagens do menor tamanho de partícula nas propriedades do papel.....	22
Figura 3- Estrutura molecular da Caulinita	24
Figura 4 – Fases cristalinas do dióxido de titânio.....	26
Figura 5- Morfologia da superfície de papéis canelados básicos e revestidos.....	32
Figura 6- Estrutura Cristalina do talco.....	34
Figura 7- Cristais de dihidrato	36
Figura 8- Representação da absorbância e reflectância de uma maçã.....	39
Figura 9- Curva espectral de uma maçã	40
Figura 10- Fenômenos ópticos que ocorrem quando a luz incide sobre o papel: reflexão, refração, difração e absorção	41
Figura 11- Ilustração do campo magnético nos planos x, y e z	41
Figura 12- Ilustração de comprimentos e frequência para cada tipo de onda	42
Figura 13- Esquema simplificado dos constituintes de um espectrofotômetro.....	43
Figura 14- Concentração de dióxido de cloro medida pela técnica de UV-Vis no processo de branqueamento da polpa	45
Figura 15- Diferenças de propriedades ópticas (brilho e opacidade) entre duas marcas de papel A4 por meio da técnica UV-Vis.....	46
Figura 16- Técnica de UV-Vis aplicada para análise da degradação do rejeito de papel bactéria <i>Bacillus cereus</i>	47
Figura 17- Fluxograma das etapas da pesquisa experimental	48
Figura 18- Calibração do Espectrômetro UV-VIS utilizando BaSO ₄	51
Figura 19- Câmara de envelhecimento – CEFET-MG	52
Figura 20- Câmara de envelhecimento em processo de alteração – CEFET-MG.....	52
Figura 21- Detalhe da fonte de radiação: lâmpada UV-A (4W, 365 nm).....	53
Figura 22- Microcontrolador Arduino sendo testado para controle e monitoramento ...	54
Figura 23- Câmara em funcionamento com umidade visível.....	54
Figura 24- Disposição das amostras (papéis e pastilhas) no interior da câmara durante o envelhecimento.....	55
Figura 25- Amostras (papéis e pós) no interior da câmara expostas a radiação, calor e umidade	55
Figura 26- Amostra de papel branco amarelada (esquerda) validando funcionamento da câmara	56

Figura 27- Reagentes utilizados no estudo	57
Figura 28- Processo de formulação das tintas minerais e produção das pastilhas.....	59
Figura 29- Tratamento numérico Python / Google Colab	60
Figura 30- Amostras para realização de ensaios	63
Figura 31- Distribuição granulométrica.....	64
Figura 32- Difratoograma do TiO_2	67
Figura 33- Difratoograma do caulim	68
Figura 34- Difratoograma do talco	68
Figura 35- Difratoograma do gesso.....	69
Figura 36- Difratoograma do carbonato de cálcio	69
Figura 37- Resultados de Espectrometria UV-VIS dos materiais analisados.....	71
Figura 38 - Difratoograma para as tintas produzidas a base de dióxido de titânio	77
Figura 39 - Difratoograma para as tintas produzidas a base de carbonato de cálcio	78
Figura 40 - Difratoograma para as tintas produzidas a base de gesso	78
Figura 41 - Difratoograma para as tintas produzidas a base de caulim	79
Figura 42 - Difratoograma para as tintas produzidas a base de talco.....	79
Figura 43- Microestrutura do dióxido de titânio ampliada 2000x: (a) tinta inicial; (b) envelhecimento após cinco meses	82
Figura 44- Microestrutura do caulim ampliada 2000x: (a) tinta inicial; (b) envelhecimento após cinco meses.....	82
Figura 45- Microestrutura do CaCO_3 ampliada 2000x: (a) tinta inicial; (b) envelhecimento após cinco meses.....	82
Figura 46- Microestrutura do gesso ampliada 2000x: (a) tinta inicial; (b) envelhecimento após cinco meses.....	83
Figura 47- Microestrutura do talco ampliada 2000x: (a) tinta inicial; (b) envelhecimento após cinco meses.....	83
Figura 48– Composição elementar da tinta formulada com dióxido de titânio determinada por EDS: (a) estado inicial (0 mês); (b) após cinco meses de envelhecimento acelerado em câmara	86
Figura 49 – Composição elementar da tinta formulada com caulim determinada por EDS: (a) estado inicial (0 mês); (b) após cinco meses de envelhecimento acelerado em câmara	87
Figura 50 – Composição elementar da tinta formulada com CaCO_3 determinada por EDS: (a) estado inicial (0 mês); (b) após cinco meses de envelhecimento acelerado em câmara	88
Figura 51 – Composição elementar da tinta formulada com gesso determinada por EDS: (a) estado inicial (0 mês); (b) após cinco meses de envelhecimento acelerado em câmara	89

Figura 52 – Composição elementar da tinta formulada com talco determinada por EDS: (a) estado inicial (0 mês); (b) após cinco meses de envelhecimento acelerado em câmara	90
Figura 53- Espectro de FTIR do TiO₂ (inicial e 5 meses)	91
Figura 54- Espectro de FTIR do caulim (inicial e 5 meses)	92
Figura 55- Espectro de FTIR do CaCO₃ (inicial e 5 meses).....	92
Figura 56- Espectro de FTIR do gesso (inicial e 5 meses).....	93
Figura 57- Espectro de FTIR do talco (inicial e 5 meses)	94
Figura 58- Espectro de reflectância UV-Vis do dióxido de titânio (inicial até 5 meses) ..	95
Figura 59- Espectro de reflectância UV-Vis do caulim (inicial até 5 meses).....	97
Figura 60- Espectro de reflectância UV-Vis do carbonato de cálcio (inicial até 5 meses)	98
Figura 61- Espectro de reflectância UV-Vis do gesso (inicial até 5 meses)	99
Figura 62- Espectro de reflectância UV-Vis do Talco (inicial até 5 meses).....	100
Figura 63 – Síntese comparativa da reflectância inicial e após cinco meses de envelhecimento acelerado para os minerais empregados na formulação das tintas	101
Figura 64- Espectros de absorbância e de cores do TiO₂ (inicial e 5 meses).....	103
Figura 65- Espectros de absorbância e de cores do caulim (inicial e 5 meses)	104
Figura 66- Espectros de absorbância e de cores do CaCO₃ (inicial e 5 meses).....	105
Figura 67- Espectros de absorbância e de cores do Gesso (inicial e 5 meses)	106
Figura 68- Espectros de absorbância e de cores do Talco (inicial e 5 meses)	107

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Análises químicas típicas de alguns caulins	24
Tabela 2- Propriedades físicas dos pigmentos de CaCO_3	30
Tabela 3- Resultados das análises granulométricas das matérias-primas, em termo dos diâmetros a 10%, 50%, 90% e diâmetro médio	64
Tabela 4- Composição química semiquantitativa, em termos de óxidos, dos materiais utilizados.....	66
Tabela 5- Composição química semiquantitativa, em termos de óxidos, do TiO_2.....	73
Tabela 6- Composição química semiquantitativa, em termos de óxidos, do Caulim	73
Tabela 7- Composição química semiquantitativa, em termos de óxidos, do CaCO_3.....	74
Tabela 8- Composição química semiquantitativa, em termos de óxidos, do Gesso.....	74
Tabela 9- Composição química semiquantitativa, em termos de óxidos, do Talco	75
Tabela 10- Tamanho de cristalitos calculados utilizando a equação de Scherrer	81
Tabela 11: Parâmetros colorimétricos (CIE XYZ, sRGB e HEX) derivados dos espectros processados (inicial vs. 5 meses)	108

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	American Society for Testing and Materials
a*	Coordenada verde-vermelho
b*	Coordenada azul-amarelo
CaCO₃	Carbonato de Cálcio ou Calcita
CaSO₄·2H₂O	Sulfato de cálcio di-hidratado
CEFET-MG	Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais
CETEM	Centro de Tecnologia Mineral
CIE	Comissão Internacional de Iluminação
CIELAB	Sistema de cor L*a*b* da CIE
CILAS	Analizador de Partículas a Laser
CIT	Centro de Inovação e Tecnologia do SENAI-MG
DEMAT	Departamento de Engenharia de Materiais
DRX	Difração de Raios-X
ΔE	Diferença total de cor no espaço CIELAB
EDS	Espectroscopia por Dispersão de Elétrons
FRX	Fluorescência de Raios-X
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
GCC	Carbonato de Cálcio Natural
ICDD	Centro Internacional de Dados de Difração
ISO	Organização Internacional de Normalização
K	Constante de velocidade cinética
L*	Coordenada de Luminosidade
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
Nm	Nanômetros
PCC	Carbonato de Cálcio Precipitado
pH	Potencial Hidrogeniônico
RH	Umidade Relativa
T	Temperatura

TAPPI	Technical Association of the Pulp and Paper Industry
TiO₂	Dióxido de Titânio
TiO₂-A	Anatásio
TiO₂-R	Rutilo
UV-A	Radiação Ultravioleta de onda longa
UV-B	Radiação Ultravioleta de onda média
UV-VIS	UltraVioleta – Visível
VIS	Região visível do espectro eletromagnético
λ	Comprimento de onda

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVOS	18
2.1 Objetivo Principal.....	18
2.2 Objetivos Específicos.....	18
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1 Produção de Papel	19
3.2 Materiais Empregados Como Coberturas	22
3.2.1 <i>Caulim</i>	22
3.2.2 <i>Dióxido de titânio</i>	26
3.2.3 <i>Carbonato de cálcio</i>	29
3.2.4 <i>Talco</i>	33
3.2.5 <i>Gesso</i>	35
3.3 Envelhecimento e Degradação do Papel.....	37
3.3.1 <i>Cor - Brancura e amarelecimento</i>	39
3.4 Espectrometria UV-VIS	41
3.4.1 <i>Aplicação da técnica UV-Vis na indústria do papel</i>	44
4 MATERIAIS E MÉTODOS	48
4.1 Etapas de Caracterização	48
4.1.1 <i>Análise granulométrica das matérias-primas</i>	48
4.1.2 <i>Análise química qualitativa por fluorescência de raios X (FRX)</i>	49
4.1.3 <i>Determinação das fases por difração de raios X (DRX)</i>	49
4.1.4 <i>Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG)</i>	49
4.1.5 <i>Análise por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i>	50
4.1.6 <i>Análise por espectrometria UV-Vis</i>	50
4.2 Processo de Envelhecimento das Tintas	51
.....	55
4.3 Materiais Utilizados e Formulação das Tintas.....	56
4.4 Análise Computacional da Evolução de Cor a Partir de Dados UV-Vis.....	59
4.5 Estimativa de Equivalência Temporal de Envelhecimento das Tintas.....	61
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	62
5.1 Caracterização das Matérias Primas	62

<i>5.1.1 Separação de amostras e ensaios</i>	<i>62</i>
<i>5.1.2 Análise de distribuição granulométrica dos pós</i>	<i>63</i>
<i>5.1.3 Análise da composição química semiquantitativa dos pós</i>	<i>66</i>
<i>5.1.4 Análise das fases dos pós por difração de raios X (DRX)</i>	<i>67</i>
<i>5.1.5 Análise por espectrometria UV-Vis dos pós</i>	<i>71</i>
5.2 Caracterização das Tintas.....	72
<i>5.2.1 Análise da composição química semiquantitativa das tintas</i>	<i>73</i>
<i>5.2.2 Análise das fases cristalinas das tintas formuladas após envelhecimento acelerado ..</i>	<i>76</i>
<i>5.2.3 Microscopia eletrônica de varredura das tintas - iniciais e após cinco meses de envelhecimento</i>	<i>81</i>
<i>5.2.4 Espectroscopia por dispersão de energia das tintas - formulação inicial e após cinco meses de envelhecimento</i>	<i>85</i>
<i>5.2.5 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier - formulação inicial e após cinco meses de envelhecimento</i>	<i>90</i>
5.3 Análise Espectrometria UV-Vis das Tintas.....	94
<i>5.3.1 Análise espectral por reflectância UV-Vis das tintas formuladas com dióxido de titânio</i>	<i>94</i>
<i>5.3.2 Análise espectral por reflectância UV-Vis das tintas formuladas com caulim</i>	<i>96</i>
<i>5.3.3 Análise espectral por reflectância UV-Vis das tintas formuladas com CaCO₃.....</i>	<i>97</i>
<i>5.3.4 Análise espectral por reflectância UV-Vis das tintas formuladas com gesso</i>	<i>98</i>
<i>5.3.5 Análise espectral por reflectância UV-Vis das tintas formuladas com talco</i>	<i>99</i>
5.4 Comparação da Reflectância UV-Vis (inicial × 5 meses).....	100
5.5 Espectrometria de Cores.....	101
6 CONCLUSÃO.....	109
7 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	111
REFERÊNCIAS.....	112
APÊNDICE A - Código que Converte arquivos de Absorbância do UV-Vis e os decompõe nas Cores perceptíveis aos olhos humanos.	124

1 INTRODUÇÃO

As tecnologias avançadas de impressão e embalagem aumentam as exigências sobre a superfície do papel. Para atender a esses requisitos mais rigorosos, muitos papéis são revestidos com uma formulação rica em pigmentos, proporcionando brilho, suavidade, cor, detalhes de impressão e vivacidade. Essas misturas de revestimento são suspensões aquosas altamente concentradas que contêm, entre outros aditivos, pigmentos inorgânicos (minerais), espessantes e aditivos. Os materiais mais comumente utilizados como revestimento de papel são o caulim, carbonato de cálcio (CaCO_3), gesso, dióxido de titânio (TiO_2) e talco (Santos, 1992).

As principais propriedades que os materiais utilizados como revestimento de papel devem ter são a baixa abrasividade (para minimizar os danos causados às máquinas de fazer papel), alvura elevada (brancura elevada), alto poder opacificante (menos transparente e que pode ser medido a partir do coeficiente de espalhamento de luz) e, ainda, uma distribuição de tamanho de partículas adequada. Para aplicação como cobertura, boas propriedades reológicas devem ser criteriosamente consideradas (Molinari *et al.*, 2023; Monte *et al.*, 2003).

Dentre todos os pigmentos empregados, o dióxido de titânio é o material capaz de fornecer as melhores propriedades de alvura e opacidade, pois apresenta uma dispersão de luz de $254,7 \text{ m}^2/\text{kg}$. Porém, seu uso é limitado devido ao alto custo (Dziwiłtka *et al.*, 2023). Um dos minerais mais utilizados é o caulim, com dispersão de luz de $83,5 \text{ m}^2/\text{kg}$, porém seu mercado vem decrescendo em vista da substituição por outros materiais alternativos, como o carbonato de cálcio natural e precipitado, talco e gesso (He *et al.*, 2019; Monte *et al.*, 2003).

Com o envelhecimento o papel pode alterar suas propriedades ópticas de branco para tons de amarelo, característica que pode ser considerada um dos primeiros sinais de deterioração do papel. O amarelecimento pode ser atribuído à presença de grupos cromóforos formados por fenóxidos e cátions metálicos, como o Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} e o Mn^{2+} , que se encontram nos materiais utilizados como carga ou cobertura (Carter, 1996). Esses cromóforos são grupos funcionais que conferem cor aos materiais, por serem capazes de absorver radiação ultravioleta ou visível (Danilas, 1988).

A investigação das alterações nas propriedades ópticas das tintas, em função do envelhecimento e da composição mineral das coberturas, assume especial relevância não apenas por seu impacto direto na indústria papelreira, mas também pela limitada disponibilidade de estudos sistemáticos na literatura sobre essa temática. A escassez de informações consolidadas dificulta a compreensão integrada dos mecanismos que governam a estabilidade óptica ao longo

do tempo, especialmente quando se consideram variáveis combinadas, como tipo de mineral e condições de envelhecimento.

Nesse contexto, o presente estudo contribuiu para o preenchimento dessa lacuna, ao fornecer dados consistentes e comparáveis que ampliam o entendimento dos fenômenos envolvidos no envelhecimento do papel. Esta análise pode não apenas validar as metodologias empregadas e a robustez do processo experimental, como também estabelecer uma base técnica relevante para futuras investigações e para o desenvolvimento de soluções mais eficientes e alinhadas às demandas do setor papeleiro.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Principal

O objetivo geral é avaliar as alterações das propriedades ópticas das tintas para cobertura de papel em função do mineral utilizado para a cobertura e do seu envelhecimento, empregando para isso principalmente a técnica de espectrometria UV-Vis.

2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos incluem:

- Caracterizar as matérias-primas utilizando a granulometria por difração a laser, difração de raios X, fluorescência de raios X e espectrometria UV-Vis;
- Desenvolver uma câmara de envelhecimento para as tintas;
- Produzir a tinta à base de talco, gesso, carbonato de cálcio, dióxido de titânio e caulim e criar pastilhas;
- Caracterizar as tintas em função do seu envelhecimento e do mineral utilizado para a cobertura, utilizando a difração de raios X, fluorescência de raios X, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia por dispersão de energia, espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier e espectrometria UV-Vis.
- Comparar, de forma sistemática, os efeitos desses diferentes minerais sobre a estabilidade estrutural, química e óptica das tintas ao longo do processo de envelhecimento, buscando identificar correlações entre composição, desempenho e durabilidade.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção do trabalho serão apresentados o referencial teórico sobre o caulim, talco, carbonato de cálcio, TiO_2 e gesso, abrangendo suas principais características. Serão apresentadas suas propriedades físicas e químicas de cada material. Além disso, foi abordada a relevância de cada material no contexto da indústria do papel, destacando como suas características influenciam o desempenho e a qualidade dos produtos finais.

3.1 Produção de Papel

O papel é descrito como um produto bidimensional fabricado a partir de uma suspensão aquosa de fibras, que são artificialmente entrelaçadas e, em seguida, desaguadas por meio de processos mecânicos e térmicos (Klock *et al.*, 2013). Conforme Câmara (2003), o papel é essencialmente uma fina camada de fibras vegetais sobrepostas. A matéria-prima utilizada inclui qualquer substância que contenha celulose em forma de fibras relativamente longas, como a própria celulose, pasta de madeira, pasta de retalhos, papel usado e pasta química. A principal fonte de celulose é o lenho das árvores de eucalipto e pinus (Colodette *et al.*, 2015), abundante na natureza. Sua composição química é um polímero formado de moléculas de glicose, representada por $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$, e encontrada em variadas espécies.

Segundo Randrup (1991), as principais matérias-primas utilizadas na produção do papel podem ser divididas em:

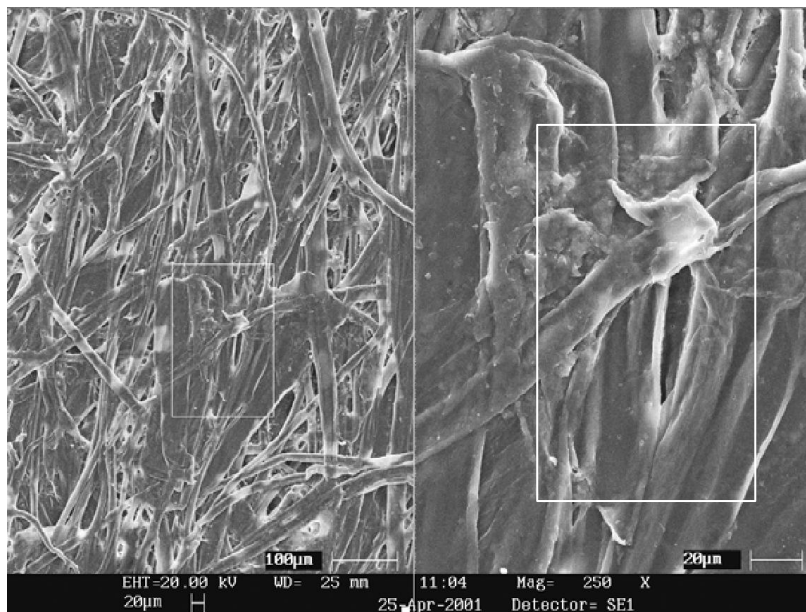
- a) Fibras vegetais e fragmentos dessas fibras, estruturadas por feixes de moléculas de celulose, por sua vez, constituídas de glicose. A lignina é um material de cor marrom que cimenta as fibras entre si para constituir a estrutura dos vegetais;
- b) Agentes de colagem interna (cola ou sabão de breu, fortificantes, colas sintéticas, colagem neutra ou alcalina);
- c) Cargas minerais: caulim, carbonato de cálcio, sulfatos de cálcio e de bário, talco, sílica micronizada, alumina, bióxido de titânio;
- d) Aditivos: polímeros sintéticos auxiliares – geralmente polieletrólitos, (de retenção de finos e cargas, de drenagem, de fixação de “pitch”, de fixação de corantes e floculantes; polímeros naturais auxiliares (cola animal, gelatina, caseína, látex); derivados de polímeros naturais (dextrina, amidos modificados);
- e) Dispersantes e emulsionantes;
- f) Penetrantes, surfactantes e umectantes;
- g) Controladores de incrustação;

- h) Sequestrantes de íons metálicos;
- i) Antiespumantes e desespumantes;
- j) Microbicidas;
- k) Branqueadores ópticos, matizantes, corantes;
- l) Pigmentos;
- m) Diversos: agentes antipós, agentes antiestáticos, agentes anti-reversão de alvura, inibidores de corrosão, auxiliares de desagregação, agentes de “*release*”, lubrificantes, amaciantes, hidrofugantes ou impermeabilizantes.

Na produção de papel, a polpa de madeira é processada para liberar a fibra celulósica da lignina, que é o agente vinculante da madeira (tanto madeiras duras quanto macias são usadas: as madeiras macias tendem a proporcionar maior consistência à polpa, enquanto as madeiras duras melhoram a superfície de impressão). A celulose é formada pela polimerização de moléculas de glicose, sua composição inclui 44,4% de carbono, 6,2% de hidrogênio e 49,4% de oxigênio. Na natureza, a celulose é encontrada quase pura no algodão, enquanto nos outros vegetais (madeira de coníferas e latifolhas, linho, cana, esparta e eucalipto) está misturada com hemicelulose, lignina e outras substâncias. As pastas de madeira podem ser classificadas como mecânicas ou químicas, a pasta química proporciona a produção de um papel mais forte, brilhante e durável, embora exija uma quantidade maior de matéria-prima em comparação com a pasta mecânica, que ainda contém lignina, resinas e látex, além de apresentar uma maior incidência de piche (Camara, 2003).

Após o processo de polpação, a polpa celulósica obtida possui coloração marrom devido à lignina residual ainda impregnada na celulose. Assim, a polpa pode ser submetida a um processo de branqueamento para a remoção da lignina. Posteriormente, o revestimento é aplicado para dar à superfície do papel uma condição uniforme e homogênea, preenchendo a área vazia na superfície da folha e cobrindo as fibras (Figura 1) mais elevadas na superfície do papel base reduzindo a rugosidade superficial (El-Sherbiny *et al.*, 2013; Ninness *et al.*, 2003; Howard e Hodgson, 2015; Tutus *et al.*, 2018).

Figura 1- Microscopia eletrônica de varredura de uma folha de papel officio branca mostrando o reticulado de celulose. No detalhe, as partículas empregadas como carga



Fonte: Monte *et al.* (2003).

O revestimento da superfície do papel é feito com substâncias inorgânicas, denominadas de pigmentos (Eroglu e Usta, 2004; Howard e Hodgson, 2015; Tutus *et al.*, 2018). Em um revestimento tradicional é utilizado um pigmento inorgânico (por exemplo, caulim, carbonato de cálcio e TiO_2), um aglutinante (como amido, álcool polivinílico, ácido acrílico, carboximetilcelulose, látex de estireno butadieno) e aditivos (Krysztow *et al.*, 2021). Embora a mecânica dos revestimentos de papel influencie substancialmente o desempenho do uso final do papel revestido, o foco principal tem sido na capacidade de impressão do papel revestido e na dinâmica dos fluidos da mistura de revestimento (Morsy e El-Sherbiny, 2004).

O revestimento é essencial para melhorar as características dos papéis. Entretanto, o tamanho das partículas minerais utilizadas no revestimento/carga influencia as diferentes propriedades, podendo trazer benefícios (melhores propriedades) ou desvantagens (piores propriedades), como mostrado na Figura 2. Pode-se observar que, o brilho e a opacidade são melhorados, uma característica desejada para tintas de papel. Por outro lado, a resistência do papel diminui e há uma demanda no aumento de tamanho das partículas. O volume, a rigidez e a porosidade diminuíram ou permaneceram inalterados à medida que o tamanho das partículas diminui (Soares, 2017).

Figura 2- Benefícios e desvantagens do menor tamanho de partícula nas propriedades do papel

BENEFÍCIOS	BAIXA ALTERAÇÃO	DESVANTAGENS
 Brilho do papel	 Volume	 Resistência do papel
 Opacidade	 Rigidez	 Exigência de tamanho
 Abrasão	 Porosidade	

Fonte: Adaptado de Soares (2017).

Outro fator fundamental que deve ser rigorosamente controlado na produção de papel é o pH das cargas minerais e do substrato celulósico, visto que o pH influencia diretamente os processos de branqueamento da polpa, o desempenho dos aditivos e a estabilidade do produto final. Valores de pH inferiores a 4,5 podem acelerar significativamente o processo de envelhecimento do papel, promovendo a hidrólise ácida da celulose, reduzindo sua vida útil, causando perda de brilho, alteração de cor e até comprometendo o desempenho de revestimentos e tintas, especialmente durante a secagem (Smook, 2002). Dessa forma, é amplamente recomendado que o pH do papel e das formulações de revestimento seja mantido próximo da neutralidade ($\text{pH} \approx 7$), assegurando maior durabilidade, estabilidade dimensional e qualidade estética do produto acabado (Malla, 2024; Smook, 2002).

3.2 Materiais Empregados Como Coberturas

3.2.1 Caulim

O caulim é um minério composto por um grupo de silicatos hidratados de alumínio, principalmente caulinita e haloisita (Silva, 1993). Ele contém outras substâncias sob forma de impurezas, como areia, quartzo, palhetas de mica, grãos de feldspato e óxidos de ferro e titânio, entre outros. Embora a caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 39,5\%$; $\text{SiO}_2 = 46,5\%$, $\text{H}_2\text{O} = 14,0\%$) seja o principal constituinte do caulim, outros elementos além do alumínio, silício, hidrogênio e oxigênio geralmente estão presentes em formas mais complexas e, por vezes, desconhecidas (Mártires, 2009).

A argila de caulim, ou silicato de alumínio hidratado, quando submetida a um processo de purificação e beneficiamento, apresenta coloração branca e granulometria relativamente fina

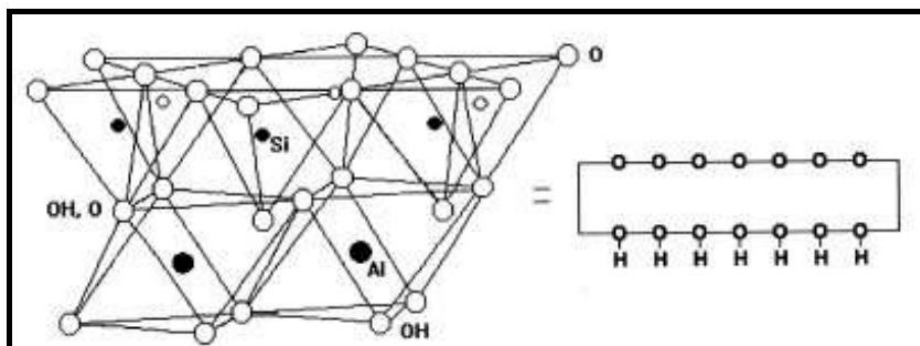
(diâmetro médio de 11,66 μm). Essas propriedades fazem com que o caulim seja amplamente utilizado como pigmento em diversas aplicações, como borrachas, plásticos, cerâmica, na composição de tintas imobiliárias e de revestimentos para papel (Criscuolo, 2008).

Devido às suas propriedades físicas e químicas, o caulim possui muitas aplicações industriais, destacando-se seu uso na fabricação de papéis comuns e revestidos, cerâmicas e refratários (Luz e Damasceno, 1993; Mártires, 2008). Para que o caulim seja empregado como pigmento de revestimento na indústria de papel, é necessário que ele possua propriedades óticas adequadas, como alta alvura e baixo índice de amarelamento (*yellowness*). Para atingir essas exigências, é fundamental a remoção de impurezas, como os óxidos de ferro (hematita e goethita) e de titânio (anatásio e rutilo), que, quando em grandes concentrações, podem causar a rejeição do pigmento de caulim em aplicações comerciais (Criscuolo, 2008).

Novos produtos de caulim surgiram no mercado como resultado do desenvolvimento de processos, especialmente os caulins modificados. Esses produtos melhoram as propriedades do papel e de impressão, tornando-se fatores-chave para a competitividade dos caulins. O avanço no conhecimento científico permitiu a compreensão da estrutura de filmes finos depositados em substratos sólidos, resultando no desenvolvimento de novos caulins para coberturas, cujas vantagens vão além da alvura, brilho e opacidade (Monte *et al.*, 2003).

O caulim, ou silicato de alumínio hidratado ($\text{Al}_2[(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5]$), é considerado um dos melhores pigmentos funcionais utilizados no mercado, devido à geometria molecular lamelar que é responsável por grande parte de suas propriedades óticas. Largamente utilizado como extensor de TiO_2 , o caulim possui grande poder de cobertura e, quando combinado com titânio nas proporções corretas, aumenta a resistência à abrasão, diminuindo o atrito em decorrência do efeito de polimento, o que reduz a rugosidade da superfície do papel (Castro, 2009; Conceição, 2006; Silva e Uemoto, 2005). Além disso, o caulim possui grande área superficial e é comumente encontrado no mercado com tamanhos de partículas variadas (D50 de 45,0 micrômetros a 1,0 micrômetro). Adicionalmente, a geometria em camadas composta por camadas alternadas de tetraedros de silicato e octaedros de alumínio (Figura 3) é responsável por suas propriedades óticas superiores em comparação com outras cargas com índice de refração e tamanho de partículas similares (Castro, 2009; Conceição, 2006; Gardolinski *et al.*, 2001).

Figura 3- Estrutura molecular da Caulinita



Fonte: Adaptado de Gardolinski *et al.* (2001).

Na Tabela 1 é mostrado o percentual de alguns tipos de óxidos em diferentes tipos de caulim, como o caulim rio capim e o caulim duro - Jari (Murray, 2006). Pode-se observar que não existe uma variação significativa em termos dos óxidos majoritários SiO_2 e Al_2O_3 .

Tabela 1- Análises químicas típicas de alguns caulins

Óxidos (%)	Caulim do Cretáceo - Geórgia	Caulim macio – Rio Capim	Caulim Terciário - Geórgia	Caulim duro - Jari	Caulim teórico
SiO_2	45,30	46,56	44,00	44,45	46,3
Al_2O_3	38,38	38,03	39,5	37,37	39,8
Fe_2O_3	0,30	0,59	1,13	1,93	--
TiO_2	1,44	0,78	2,43	1,39	--
MgO	0,25	0,01	0,03	0,02	--
CaO	0,05	0,01	0,03	0,01	--
Na_2O	0,27	0,03	0,08	0,01	--
K_2O	0,04	0,02	0,06	0,12	--
Perda ao fogo	13,97	13,8	13,9	14,45	13,9

Fonte: Murray (2006).

O caulim pode ser utilizado como carga (*filler*) e revestimento (*coating*) devido às suas características mineralógicas, como forma e tamanho das partículas, alvura, pH (4,5 a 6,5) e propriedades reológicas (Castro, 2009, Carvalho, 1996). Ressaltando que, a alvura é uma

característica óptica relativa e é determinada pela relação entre a quantidade de luz refletida e a refletância difusa da luz de um comprimento de onda específico de 457 nm, com valores variando de 75% a 93% (Murray, 2006).

A indústria de papel consome 45% do caulim mundialmente, usado tanto como carga em papéis para impressão e escrita quanto como revestimento em cartões, papel couché e outros materiais. Pesquisas realizadas em 2022 apontam que o Brasil possui a segunda maior reserva de caulim do mundo, e com unidades como a Caulim da Amazônia S.A. (Cadam) e a Pará Pigmentos S.A. (PPSA), tornou-se o maior fornecedor global de caulim beneficiado para revestimento na indústria de papel. Quando utilizado como carga, o caulim preenche os espaços vazios entre as fibras de celulose, conferindo diversas propriedades ao papel, tais como (Santos, 1992; Pickering Jr. e Murray, 1994):

1. Opacidade - a celulose em folha é naturalmente transparente;
2. Alvura - as fibras de celulose são geralmente amareladas;
3. Capacidade de cobertura - quando utilizado como pigmento, pode substituir as fibras de celulose;
4. Facilidade de impressão - as cargas preenchem os espaços vazios entre as fibras, formando capilares que absorvem a tinta de impressão;
5. Maciez e flexibilidade;
6. Maior massa específica superficial - resultando em maior economia de celulose;
7. Quimicamente inerte - numa faixa considerável de pH (aproximadamente igual a 7).

A granulometria das partículas de caulim para emprego como carga deve ser superior a 2 μ m. Diferentes tipos de papéis utilizam diversos valores de carga, por exemplo, os papéis para imprimir e escrever podem ter até 30% de carga em seu peso, enquanto o papel de imprensa pode ter cerca de 8% de carga em seu peso. Caulins empregados para carga de papelão e embrulho podem apresentar cores creme ou cinza-claro, mas para a produção de papéis brancos, devem ser o mais claro possível (Santos, 1992; Gomes *et al.*, 1996).

As partículas finas de caulim também podem ser utilizadas para coberturas de papel. A granulometria do caulim para este fim deve apresentar 20% ou mais de partículas com diâmetro entre 10 μ m e 0,2 μ m, sendo que 50% do total de partículas deve ter diâmetro inferior a 0,7 μ m. As propriedades fundamentais que o caulim deve ter para proporcionar uma boa cobertura incluem cor branca, alvura superior a 84,5% e baixa viscosidade, uma vez que ele é usualmente utilizado em forma de suspensões aquosas ou poliméricas (Santos, 1992).

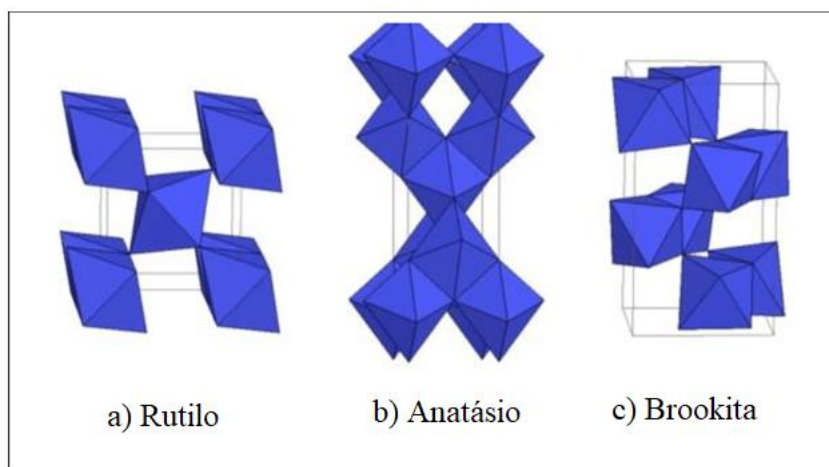
A reologia da tinta é uma característica crucial a ser controlada em formulações para revestimento de papel. Pois a viscosidade baixa ou alta pode cisalhar, causando deformação na cobertura. Os fatores que influenciam a viscosidade incluem o tamanho e a forma das partículas, a área de superfície e a carga, além das impurezas mineralógicas e químicas, pois a presença de montmorilonita, mica ou haloisita pode comprometer a viscosidade adequada da tinta (MURRAY, 2006). A área superficial das partículas está relacionada à reologia de baixo cisalhamento, quanto menor o tamanho das partículas maior tende a ser a viscosidade. Por outro lado, a reologia de alto cisalhamento está associada ao empacotamento das partículas (Sabedot, 1997).

Outro fator que pode influenciar a qualidade da cobertura do papel é o grau de cristalinidade do caulim. Os tipos de caulim mais adequados para a cobertura de papel são aqueles que possuem caulinita com alto grau de cristalinidade e baixo grau de defeitos (Murray *et al.*, 1958; 1960).

3.2.2 Dióxido de titânio

O TiO_2 pigmentário é um composto inorgânico com a fórmula química TiO_2 . É um pó branco fino, sendo um óxido do metal titânio, comumente encontrado em solos, areia, minérios e poeira (Winkler, 2014). O TiO_2 pode existir em três fases cristalinas: anatásio (tetragonal), brookita (octaédrica) e rutilo (tetragonal). A formação de cada fase segue uma hierarquia de entalpia, começando com a fase brookita (0,71 kJ/mol), passando pela anatásio (2,61 kJ/mol) e culminando na fase rutilo (147 kJ/mol) (Coronado, 2008). As estruturas cristalinas das três fases estão ilustradas na Figura 4.

Figura 4 – Fases cristalinas do dióxido de titânio



Fonte: adaptado de Regonini *et al.*, (2013).

Embora o rutilo seja a fase mais estável, os métodos de produção do TiO₂ sintético geralmente favorecem a estrutura anatásio. Essas diferenças são atribuídas a efeitos relacionados à energia de superfície e ao precursor utilizado na síntese do material (Coronado, 2008).

O TiO₂ é sintetizado em dois tamanhos principais: micrométrico (250–400 nm) e nanométrico (< 100 nm) (Karlsson *et al.*, 2009). Esses diferentes intervalos de tamanho apresentam propriedades físicas distintas devido às variações na relação entre área de superfície e volume (HEO *et al.*, 2020). As partículas de TiO₂ micrométricas são amplamente utilizadas na produção de alimentos como pigmento para clarear ou branquear produtos alimentícios, melhorar a textura e evitar a aglomeração. Além disso, são empregadas em outros produtos, como plásticos, tintas, cremes dentais, revestimentos para papel e cosméticos. Estudos demonstraram uma relação entre as características ópticas dos pigmentos de TiO₂ e o tamanho de suas partículas, tamanhos de partículas de TiO₂ de cerca de 250 nm para aplicações como pigmentos são ótimos (Winkler, 2014).

O brilho e a dispersão da luz do TiO₂ são excelentes devido às pequenas partículas e limpeza do processo de fabricação sintética. A desvantagem do TiO₂ é a fraca retenção de luz, mas tal limitação pode ser reduzida com a aglomeração das partículas. Por causa do preço elevado, é geralmente usado como intensificador e apenas 5-25% da quantidade de enchimento principal (Häggblom-Ahnger e Komulainen, 2003).

Sabe-se que a característica fundamental do pigmento branco é sua capacidade de opacificar e clarear o meio em que é disperso. O grau de opacidade é influenciado por duas propriedades principais: o índice de refração e o tamanho das partículas. O TiO₂ na forma de rutilo possui o índice de refração mais alto entre todos os pigmentos brancos disponíveis, conferindo-lhe o máximo potencial de opacidade (Lewis, 1988).

O TiO₂ quando utilizado como pigmento influencia no aspecto da cor, ou seja, na brancura e matiz. Brancura é a impressão produzida quando o principal agente colorante é o pigmento branco, ela pode ser melhorada por uma purificação do pigmento durante o processo de fabricação, reduzindo a concentração dos elementos contaminantes, como os óxidos de ferro, cobre e níquel.

Matiz é definido como a cor obtida quando tal pigmento é amplamente diluído com branco. Geralmente, é aplicado em pigmentos coloridos. O matiz depende principalmente do tamanho das partículas do TiO₂, e, portanto, pode ser controlado durante o processo de fabricação do papel (Lewis, 1988).

Aplicação de TiO_2 como pigmento também afeta a rugosidade macro, resultante de defeitos na superfície da ordem de 1 μm ou mais de altura, e a rugosidade micro, defeitos da ordem de 0,6 μm ou menos. E de acordo com Lewis (1988), o brilho é influenciado pela rugosidade, ou seja, pela distribuição e concentração dos pigmentos de TiO_2 na película de tinta. Quando a película de tinta é opticamente lisa (sem rugosidade), seu brilho estará diretamente relacionado ao índice de refração da superfície da película, no entanto, as películas de tinta geralmente apresentam um grau de rugosidade superficial.

A principal razão para incorporar o pigmento de TiO_2 em filmes de tinta é produzir opacidade. No entanto, aumentar o nível de pigmentação para alcançar alta opacidade também causa uma diminuição no brilho, ou seja, os valores iniciais de brilho observados tendem a cair com o aumento da pigmentação. A razão disto acontecer é que à medida que a carga de pigmento aumenta, a presença de partículas de pigmento próximas à superfície da película causa um aumento acentuado na micro rugosidade superficial, resultando na diminuição do brilho (Lewis, 1988).

Um fator importante que ser levado em consideração é a dispersibilidade, pois glomerados grandes tornam o revestimento áspero e não podem ser adequadamente ligados ao substrato, em casos extremos, eles se desintegram durante a secagem (Kocurek, 1990). Em termos relativos, os pigmentos de TiO_2 são facilmente dispersíveis em moinhos. Comumente, os pigmentos de TiO_2 são dispersos utilizando de poliacrilato de sódio (Gullichsen, 2000).

Na indústria de papel, os pigmentos de TiO_2 são usados tanto como cargas como pigmentos de revestimento. Eles são adicionados diretamente ao papel durante a fabricação e também são empregados na produção de revestimentos. A principal função do TiO_2 em aplicações de papel é aumentar a opacidade e a luminosidade do produto final, embora também influencie as propriedades mecânicas da folha. Parâmetros como resistência à ruptura e resistência à tração são afetados pelo teor de carga, de modo que o aumento da quantidade de TiO_2 no papel resulta em uma diminuição progressiva da resistência. No entanto, como o TiO_2 é sempre utilizado em conjunto com grandes quantidades de argila (principalmente, a caulinita), sua influência nas propriedades mecânicas da folha pode ser considerada negligenciável (Gullichsen, 2000; Lewis, 1988).

Quando se deseja uma superfície brilhante no revestimento do papel, deve-se empregar o anatásio devido às características de menor absorção de UV quando comparado com o rutilo (Lewis, 1988; Gullichsen, 2000).

Outra aplicação do TiO_2 é na produção de laminados de papel. Nesses sistemas, o requisito principal para os pigmentos é uma alta resistência à descoloração, que ocorre devido à redução parcial do titânio ao estado trivalente na presença de radiação UV e da resina de melamina usada na impregnação do papel. Os pigmentos de rutilo são normalmente preferidos para essas aplicações, mas necessitam de um tratamento térmico secundário ou um tratamento de superfície altamente especializado para garantir um desempenho satisfatório (Lewis, 1988).

3.2.3 Carbonato de cálcio

De acordo com Smith (1982), os carbonatos de cálcio, geralmente classificados como diluentes em sistemas de óleo resinoso, também abrangem uma ampla variedade de pigmentos usados em diferentes aplicações, diversificados em origem e forma. Essa diversidade se reflete nas propriedades reológicas e ópticas distintas dos revestimentos. Podem ser naturais ou sintéticos e são reconhecidos por sua alta demanda de aglutinantes, além de serem úteis para criar revestimentos foscos e lisos necessários na impressão por rotogravura. Eles também são aplicados em revestimentos com alto teor de sólidos.

De acordo com Carvalho e Almeida (1997), o carbonato de cálcio utilizado pela indústria de papel apresenta duas origens: o natural, moído a partir do carbonato de cálcio natural (mais conhecido como GCC- Ground Calcium Carbonate) e o precipitado (mais conhecido como PCC- Precipitate Calcium Carbonate).

Conforme detalhado por Carvalho e Almeida (1997), o carbonato de cálcio natural (GCC) é formado essencialmente por calcita (CaCO_3) e/ou aragonita, mineral esse com a mesma composição química da calcita, mas com estrutura cristalina ortorrômbica ao invés da hexagonal da calcita. Além de apresentar partículas maiores, O carbonato de cálcio natural apresenta uma distribuição granulométrica mais grossa do que o carbonato de cálcio precipitado. As propriedades que fazem com que o carbonato de cálcio natural seja utilizado pela indústria de papel são apresentadas a seguir:

- a) fácil dispersão;
- b) superfície hidrofílica;
- c) alto valor de alvura;
- d) poder elevado de reforçador, quando utilizado como carga;
- e) baixos índices de dureza e abrasão; baixa viscosidade a alto cisalhamento;
- f) boa opacidade.

A obtenção do GCC pode ser feita por um beneficiamento, tanto a seco quanto a úmido, dependendo do destino final do produto. O processamento a seco é utilizado quando se deseja um produto na faixa de 2 - 3 μm , sendo que abaixo deste tamanho o material tende a se aglomerar, o que torna difícil o manuseio e a classificação. Já o processamento a úmido é utilizado quando se deseja obter um produto ultrafino ($<2 \mu\text{m}$) ou quando o produto final é utilizado na forma de polpa, como aquela também utilizada na indústria de tintas. O beneficiamento do GCC envolve as etapas de britagem, moagem, classificação granulométrica, moagem autógena, flotação e tratamento de superfície (Carvalho e Almeida, 1997).

Shimabukuro *et al.*, (1979) propuseram uma rota de obtenção de carbonato de cálcio precipitado (PCC) através da hidratação da CaCO_3 . Foi obtido um produto denominado leite de cal (Ca(OH)_2), que, logo após, foi realizada a carbonatação (CO_2), obtendo-se um produto que poderia ser aragonita ou calcita. O produto, que mediante a calcinação, deu origem à cal, com uma alvura natural em torno de 80% ISO (Organização Internacional de Normalização). Além disso, a cal apresenta uma boa pureza química, ou seja, deve ser isenta de minerais multivalentes como o manganês e ferro, responsáveis pela redução da alvura.

A Tabela 2 é apresentado um resumo das propriedades físicas dos dois tipos de carbonato utilizados pela indústria de papel.

Tabela 2- Propriedades físicas dos pigmentos de CaCO_3

Propriedades	Natural (GCC)		Precipitado (PCC)	
	fino	ultrafino	Calcita	Aragonita
Peso específico (g/cm^3)	2,71	2,71	2,71	2,93
Dureza (Mohs)	3,0	3,0	3,0	3,5
Temperatura de decomposição ($^{\circ}\text{C}$)	800-900	800-900	800-900	800-900
Abrasão (mg)	25	10	5	8
Alvura (% ISO)	93,6	94,5	96,5	97,5
Absorção de óleo ($\text{cm}^3/100\text{g}$)	13	23	30	55
Área Superficial (m^2/g)	3,2	9,6	6,8	8,5

Fonte: adaptado de Carvalho e Almeida (1997).

Conforme detalhado por Smith (1982), o carbonato de cálcio é comumente encontrado em formações mineralógicas como calcita. O calor e a pressão causam alterações estruturais, resultando em microcristais transparentes com tamanho médio de 54 nanômetros. O carbonato de cálcio libera água mais rapidamente que a argila durante os processos de filtração e secagem, afetando a retenção de água e a afinidade dos ligantes sintéticos ao carbonato de cálcio nas formulações de revestimento. O Carbonato de cálcio apresenta bom comportamento reológico, o que está alinhado com a tendência atual de aumentar o teor de sólidos coloridos, uma vantagem energética significativa. Como o carbonato pode ser moído até partículas extremamente finas, isso melhora o brilho. No entanto, a redução do brilho causada por carbonatos mais grossos é benéfica na produção de revestimentos foscos.

Os papéis revestidos com carbonato têm uma reputação de maior tendência a desgastar a tinta e a reutilização de material revestido com carbonato pode causar problemas em um sistema ácido de fabricação de papel. O carbonato de cálcio grosso que apresenta 40% das partículas com tamanho inferior a 2 μm diminui acentuadamente o brilho do papel com o aumento das adições. Este efeito é reduzido pelo uso de carbonato de cálcio moído fino de 90% das partículas com tamanho inferior a 2 μm . Contudo, quando estes carbonatos são misturados em conjunto com argila, pode ser produzido um brilho de papel relativamente baixo com um brilho de impressão mais elevado. Isto é de particular importância na produção de papel mate (Smith, 1982).

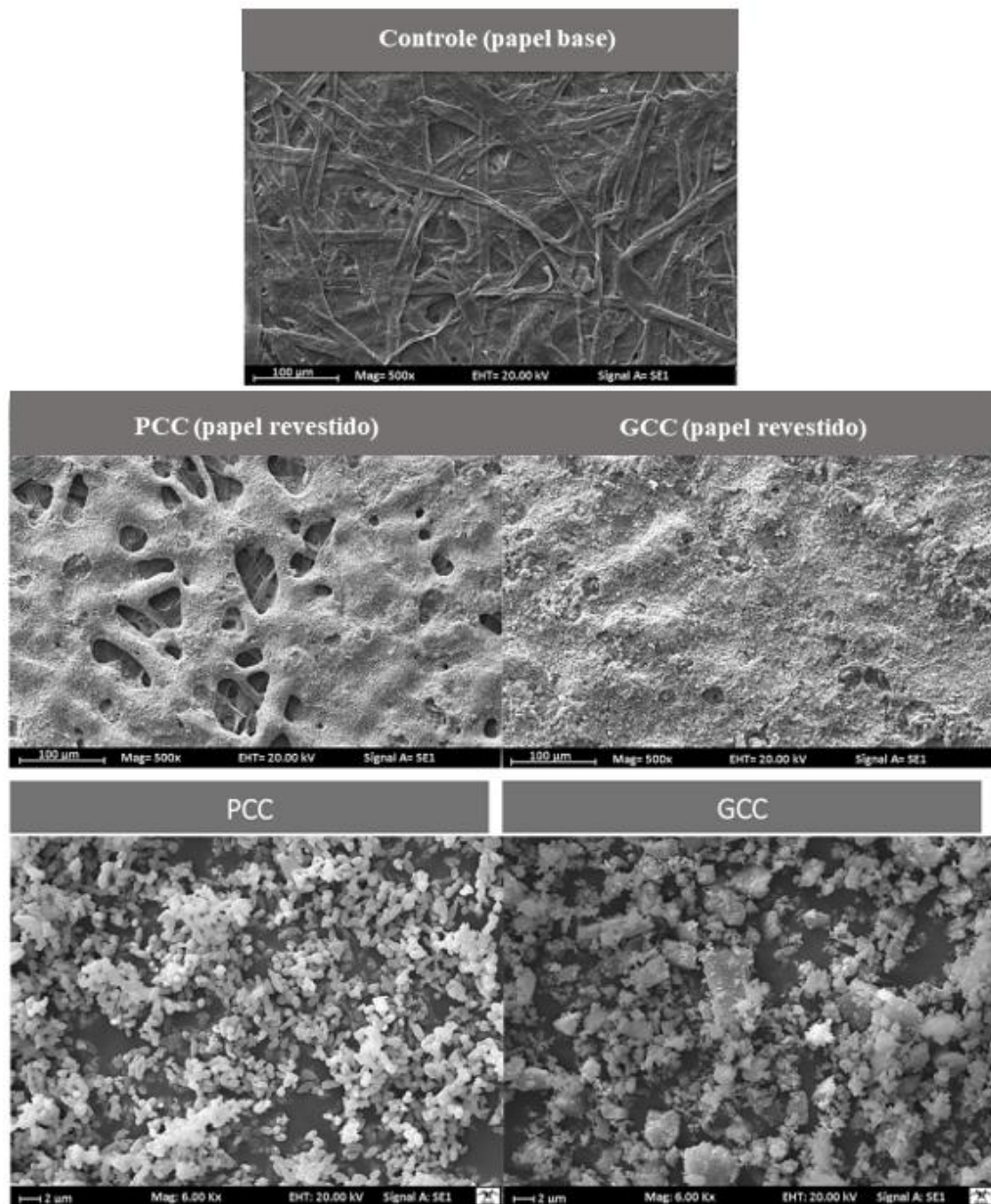
O carbonato de cálcio permite a formulação de tintas com alto teor de sólidos, resultando em um aumento significativo da brancura dos papéis revestidos e uma redução considerável nos custos de produção. A adição de GCC em tintas de caulim com teores de sólidos entre 67 e 70% também melhora o brilho do papel, desde que o GCC contenha entre 90 e 98% de partículas com diâmetro esférico equivalente inferior a 2 μm . A necessidade de ligante em uma tinta de caulim diminui à medida que a incorporação de GCC aumenta, devido ao seu elevado poder de empacotamento em comparação ao caulim tradicionalmente usado nos revestimentos (Huggenberger, 1998). As principais razões para utilizar o GCC como pigmento podem ser resumidas da seguinte forma:

- a) propriedades reológicas favoráveis;
- b) melhor desempenho na máquina de revestimento;
- c) teor de sólidos elevado;
- d) poupança de energia no processo de secagem;
- e) menor necessidade de ligantes;

f) boa imprimibilidade e elevado brilho de impressão.

A microestrutura superficial do papel não revestido (papel base) e dos papéis canelados revestidos foi estudada por Çiçekler *et al.*, (2022) para entender como o revestimento com pigmento pode eliminar defeitos superficiais e melhorar as propriedades do papel. Na Figura 5 são mostradas partículas de GCC podem preencher os buracos na superfície do papel base e reduzir os defeitos de forma mais eficiente do que as partículas de PCC. Os pesquisadores destacaram que, ao usar GCC, a quantidade e o tamanho das fissuras na superfície são significativamente menores em comparação com o uso de PCC.

Figura 5- Morfologia da superfície de papéis canelados básicos e revestidos



Fonte: Çiçekler *et al.*, (2022).

De acordo com Çiçekler *et al.*, (2022), os resultados mostram que o GCC possui um polimorfismo de calcita, com tamanho de partícula variando de 0,01 a 3,0 mm e morfologia romboédrica. Por outro lado, o PCC apresenta calcita homogênea, morfologia de partícula romboédrica e tamanho de partícula variando de 0,91 a 2,7 mm. As diferenças no tamanho e morfologia das partículas entre GCC e PCC têm um grande impacto na estrutura do revestimento e na maneira como as partículas se agregam na superfície do papel (Barhoum *et al.*, 2014). A estrutura romboédrica do GCC durante o revestimento pode minimizar a tensão entre a haste de revestimento e a superfície do papel, resultando em uma superfície mais lisa do que a obtida com o PCC. Ao comparar GCC e PCC, é evidente que o GCC proporciona uma superfície mais lisa. Isso pode ser relacionado com a dificuldade de redispersão das partículas de PCC na cor do revestimento.

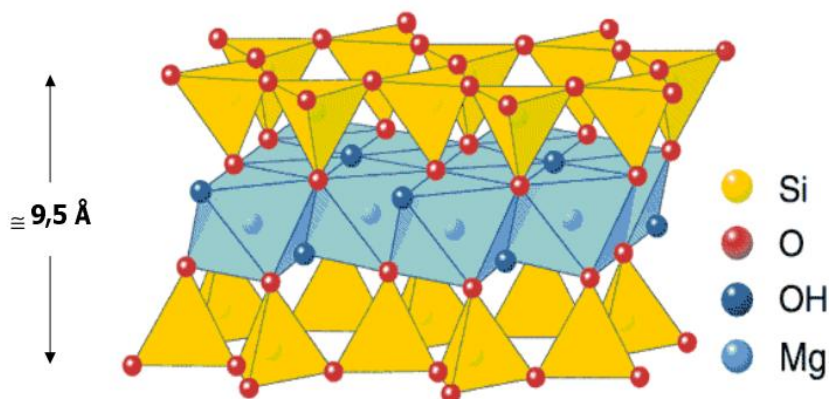
O CaCO_3 , juntamente com o caulim, desempenha um papel importante na indústria de papel como material de revestimento e enchimento. Dependendo do tipo de carbonato, o tamanho da partícula pode variar entre 2-3 e 7-8 microns. O CaCO_3 é altamente solúvel em água e possui uma escala de cores de 93 a 98 (Tutus *et al.*, 2022). O carbonato de cálcio natural é moído com água para produzir carbonato de cálcio moído (GCC), que é então submetido ao ar ou água para atingir o tamanho de partícula necessário. Quando usado como pigmento de revestimento e enchimento, o carbonato de cálcio precipitado (PCC) pode ser cristalizado para alterar as propriedades químicas e físicas do papel (Chauhan e Bhardwaj, 2013a; He *et al.*, 2002; Kumar *et al.*, 2011; Wang *et al.*, 2009).

3.2.4 Talco

O talco é um mineral natural com a fórmula química $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, conhecido por suas propriedades de suavidade e untuosidade (viscosidade) ao toque, resistência ao choque térmico, leveza, hidrofobicidade, alto poder de lubrificação, capacidade de absorção de compostos lipofílicos e inércia química (Camara, 2003; Pontes *et al.*, 2005; Gribble *et al.*, 2010; GAO *et al.*, 2011). Essas características tornam o talco útil em diversas indústrias, incluindo cosméticos, cerâmica, tintas e revestimentos, defensivos agrícolas, plásticos, borrachas, materiais refratários e produtos farmacêuticos (Baba *et al.*, 2015; Ohenoja *et al.*, 2015). O talco puro apresenta composição química teórica de 31,7% de MgO (óxido de magnésio), 63,5% de SiO_2 (óxido de silício) e 4,8% de H_2O (água) (Wesolowski, 1984; Pontes; *et al.*, 2005; Gribble *et al.*, 2010; Gao *et al.*, 2011).

Na Figura 6 é mostrada a estrutura cristalina do talco sendo possível observar uma estrutura cristalina lamelar, que pode ser descrita como uma camada. Cada camada é composta por uma folha octaédrica de magnésio (Mg) entre duas folhas tetraédricas de sílica (SiO_4). Essa estrutura lamelar é responsável pelas características físicas do talco, pela sua hidrofobicidade natural e a capacidade de absorção de compostos lipofílicos (Lobato e Sá, 2001).

Figura 6- Estrutura Cristalina do talco



Fonte: Lobato e Sá (2001).

No setor de celulose e papel, o talco é utilizado em duas etapas principais do processo produtivo, com diferentes finalidades. Na etapa de extração da celulose, o talco é eficaz na adsorção do pitch devido às suas propriedades hidrofóbicas (Kowalski *et al.*, 1993; Gutiérrez *et al.*, 2009; Liu *et al.*, 2012; Xiao *et al.*, 2014). O pitch é um depósito adesivo e pegajoso com composição química complexa, formado principalmente por extrativos lipofílicos da madeira e aditivos utilizados no processo de obtenção da celulose (Hubbe; Gill, 2016; Gantenbein *et al.*, 2009). Esse resíduo pode se aglomerar e se depositar no maquinário, causando incrustações, danos, perdas na produção, aumento da manutenção dos equipamentos e diminuição da qualidade da celulose e do papel (Hubbe; Gill, 2016; Gantenbein *et al.*, 2009). O talco é removido junto com os extrativos lipofílicos e outros aditivos durante as etapas de lavagem da polpa (Lee *et al.*, 2012).

Na etapa de produção do papel, o talco é empregado como carga mineral de enchimento de papéis de impressão, escrita, embalagens e outros; melhorando propriedades importantes como espalhamento da luz, opacidade, brilho e diminuição da permeabilidade, o que resulta, por exemplo, em uma maior proteção dos alimentos à luz (Gao *et al.*, 2011; Chauhan *et al.*, 2013b; Kallio *et al.*, 2006; Gantenbein *et al.*, 2011). A adição do talco diminui ainda a demanda de energia no processo de fabricação de papel, devido a uma menor utilização de massa fibrosa

por massa de papel (Dong *et al.*, 2008; Chauhan *et al.*, 2011). Entretanto, a presença de agentes de enchimento, por afetar o contato entre as fibras celulósicas, podendo reduzir a resistência do papel (Chauhan *et al.*, 2013c).

O talco também pode ser usado como pigmento mineral no revestimento de papel, visando criar uma barreira contra a absorção de umidade (Rissa *et al.*, 2000; Kan *et al.*, 1996). Rissa *et al.* (2000) relataram que uma distribuição estreita do tamanho das partículas teve um efeito positivo nas propriedades de barreira de substratos de papel revestidos com látex preenchidos com talco. Os pigmentos de talco em revestimentos poliméricos foram analisados por Vähä-Nissi e Savolainen (1999), bem como por Vähä-Nissi *et al.* (2000), que observaram uma leve redução nas taxas de transmissão de água em comparação com diferentes tipos de argilas de caulim.

3.2.5 Gesso

O gesso é um dos aglomerantes mais antigos conhecidos, tendo sido encontrado em construções no Egito, onde as técnicas de calcinação já eram amplamente conhecidas. É um dos primeiros materiais de construção usados pelo homem devido à sua fácil obtenção, que se resume a um simples aquecimento do mineral gipsita a uma temperatura relativamente baixa. É um pó branco com alto brilho e a cor varia do branco ao cinza claro, existindo três tipos de gessos típicos: o gesso natural, o gesso residual e o gesso de construção (Antunes, 1999).

De acordo com Baltar *et al.*, (2008), o gesso industrial é um produto de alta pureza e valor agregado, podendo ser utilizado como carga de alta qualidade ou diluente em produtos como papel, plásticos, adesivos, tintas, madeira, têxteis e alimentos, entre outros.

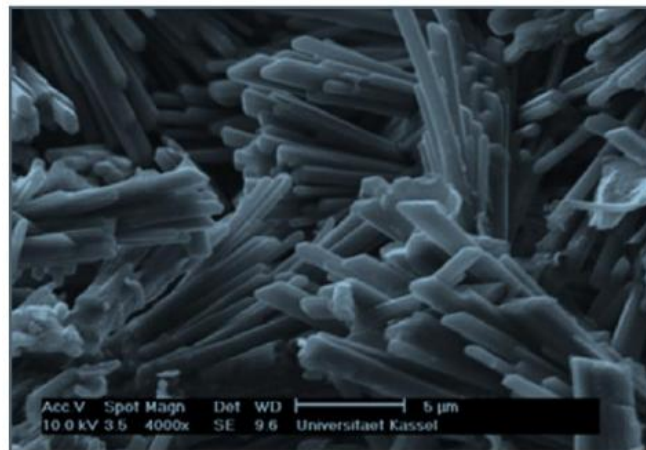
Segundo Antunes (2017), o gesso é um aglomerante obtido através da calcinação da gipsita. De acordo com Baltar *et al.*, (2008), a gipsita é um sulfato de cálcio di-hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) que possui a característica de ter a possibilidade de perder e recuperar a água de cristalização. Ao submeter a gipsita a altas temperaturas (entre 125°C e 180°C), inicia-se o processo de calcinação, em que se perde parte de sua água de cristalização, tomando, então, forma de hemidrato (gesso). Quando o gesso retoma o contato com água, ocorre sua re-hidratação que o transforma novamente em dihidrato, conferindo-lhe resistência mecânica e estabilidade.

O processo de calcinação pode ser realizado à pressão atmosférica para obter o gesso β (beta), ou hemidrato β , ou em autoclaves a pressões superiores a 100 KPa para obter o gesso α (alfa), ou hemidrato α . No último caso, a tecnologia utilizada é mais sofisticada e o controle de

qualidade, tanto da matéria-prima quanto do produto final, é mais rigoroso. O gesso β , que é sólido microporoso e mal cristalizado, é utilizado principalmente na construção civil. Em contraste, o gesso α , bem cristalizado e de maior qualidade, tem grande aplicação na odontologia e é mais caro (Antunes, 2017).

De acordo com Oliveira (2009) o crescimento dos cristais de dihidrato ocorre a partir de germes de cristalização ou núcleos. O número de núcleos existentes na solução tem influência no tamanho dos cristais, que durante a hidratação do hemidrato assumem a forma de agulhas entrelaçadas, bem como na taxa de crescimento da microestrutura, o que pode ser observado na Figura 7.

Figura 7- Cristais de dihidrato



Fonte: Singh e Middendorf (2007); apud Oliveira, M. P., (2009).

O gesso tem sido utilizado como carga de alta qualidade ou diluente na fabricação de papel, plásticos, adesivos, tintas, madeira, têxteis e alimentos, dentre outros materiais. Algumas das características do gesso são importantes para esse uso como: inércia química; pouca abrasividade; baixo preço e peso específico; alto índice de refração; absorção de óleo adequada; elevado grau de brancura; poder opacificante; baixa demanda de ligantes e compatibilidade com pigmentos e outras cargas minerais (Rivero, 1997). Em geral, o gesso carga é produzido a partir do hemidrato do tipo β . No caso do uso na indústria do papel, o gesso confere ao papel uma estrutura aberta e porosa, o que resulta em elevada absorção de tinta e rápida secagem. O uso da gipsita como carga mineral, em outros países, representa um importante mercado consumidor para o produto beneficiado (Kebel, 1994).

3.3 Envelhecimento e Degradação do Papel

A ASTM conduz um projeto para estudar o envelhecimento natural do papel, no qual 10 instituições norte-americanas, localizadas em diferentes regiões, armazenarão, durante 100 anos, amostras de 50 tipos de papel. Ao longo desse período, as folhas de papel estão sendo testadas quanto à durabilidade óptica e física (Porck e Teygeler, 2000). Diversos trabalhos têm sido realizados com o objetivo de investigar o envelhecimento natural dos papéis.

Entretanto pode-se realizar o envelhecimento acelerado que visa simular, em um intervalo curto, os efeitos do envelhecimento natural que acontecem ao longo de períodos prolongados (Erhardt; Mecklenburg, 1995). A aplicação desse sistema visa avaliar a durabilidade dos materiais e os efeitos dos tratamentos sobre essa durabilidade. Esse processo pode envolver exposição a uma combinação de fatores ambientais potencialmente prejudiciais, como calor, umidade, luz, oxigênio ou gases poluentes.

As experiências de envelhecimento acelerado apenas antecipam as mudanças degradativas que ocorreriam durante o envelhecimento natural (Erhardt; Mecklenburg, 1995).

Existem três principais primícias em um estudo de envelhecimento artificial, a primeira é determinar a estabilidade química e a duração física dos materiais analisados, classificação e combinação dos materiais em um curto período. A segunda é prever a durabilidade do material de interesse sob condição de uso esperada. E a terceira é determinar o(s) mecanismo(s) de degradação do material e consequentemente desenvolver técnicas para monitorar esses mecanismos e estender a vida útil do material (Feller, 1994).

Um dos objetivos fundamentais da investigação do envelhecimento acelerado é determinar as condições que simulam razoavelmente o envelhecimento natural de diferentes tipos de materiais (Erhardt E Mecklenburg, 1995). No caso da celulose, o principal componente do papel, os limites para os quais o processo de envelhecimento acelerado é equivalente ao natural ainda não foram definidos, nem existem condições padronizadas de envelhecimento. Mesmo o papel industrial, tem pelo menos três condições de envelhecimento padronizadas, que são muito diferentes umas das outras (Erhardt E Mecklenburg, 1995).

Zou e colaboradores (1996a) investigaram o envelhecimento artificial de papéis para determinar os mecanismos e a cinética da degradação. Papéis de celulose pura com diferentes níveis de pH foram submetidos a envelhecimento sob controle de temperatura e umidade. Durante o estudo, foram realizados diversos testes físicos e químicos, revelando que a resistência do papel diminui e que ocorre fragilização com o envelhecimento. Esses efeitos são atribuídos à despolimerização da celulose, causada pela hidrólise catalisada por ácido, que

ocorre de forma aleatória e segue uma cinética de primeira ordem, conforme descrito pelos autores (Zou *et al.*, 1994; Zou *et al.*, 1996b).

Além disso, foi demonstrado que o calor e a umidade elevada aceleram a deterioração química do papel, principalmente por meio da hidrólise da celulose e oxidação. A presença de água, como reagente na hidrólise, está diretamente relacionada com a taxa de deterioração do papel. O calor, por sua vez, aumenta a taxa das reações químicas, o que também acelera a deterioração do papel (Bigourdan e Reilly, s.d.)

Pesquisas indicam que o envelhecimento artificial que mais se aproxima do envelhecimento natural é aquele que expõe as amostras à altas temperaturas, fluxo de luz intenso e concentrações elevadas de gases e poluentes atmosféricos comuns (Feller, 1994; Margutti *et al.*, 2001). Entre os fatores que mais influenciam o envelhecimento, temperatura e umidade relativa são os mais relevantes, embora as interações entre esses fatores também desempenhem um papel significativo (Schedl *et al.*, 2017).

A exposição à luz acelera o processo de oxidação, resultando em degradação química em muitos materiais arquivados. Tanto a luz visível quanto a ultravioleta causam danos, sendo que a luz ultravioleta é particularmente prejudicial. Exemplos de fontes de luz UV incluem a luz solar e as lâmpadas fluorescentes (McCraith, 2002).

Segundo Lampe e Spicar (1976), o oxigênio atua atacando o sexto átomo de carbono do anel de glicose, convertendo-o em aldeído ou ácido, ou alternativamente, o segundo e terceiro átomos de carbono, formando dois grupos aldeídos ou ácidos (Lundgaard *et al.*, 2004). Na presença de oxigênio, a taxa de envelhecimento do papel aumenta de 2,5 a 10 vezes.

De acordo com Lewand (1995), se o teor de umidade no papel dobrar, a velocidade de envelhecimento do papel também dobra. Por outro lado, uma redução de 1% na umidade pode, aproximadamente, dobrar a vida útil do papel isolante. Isso ocorre porque a molécula de água reage diretamente com o oxigênio na ponte entre dois monômeros de glicose da cadeia de celulose, formando dois grupos hidroxilo (OH), cada um ligado ao seu monômero, e resultando na abertura do anel de glicose e na cisão da cadeia de polímero de celulose em segmentos mais curtos. Esse processo reduz o grau de polimerização da celulose. O processo é autocatalítico, com cada cisão da cadeia de celulose consumindo e produzindo água. A hidrólise não gera gases nem resíduos (Lampe; Spicar, 1976).

Como o envelhecimento artificial visa simular o processo de envelhecimento por meio de degradação acelerada, é necessário estimar o período associado a uma determinada propriedade. Esse tempo é medido em relação ao período de exposição das amostras às condições de envelhecimento e pode variar de segundos a minutos, horas, dias ou meses. As

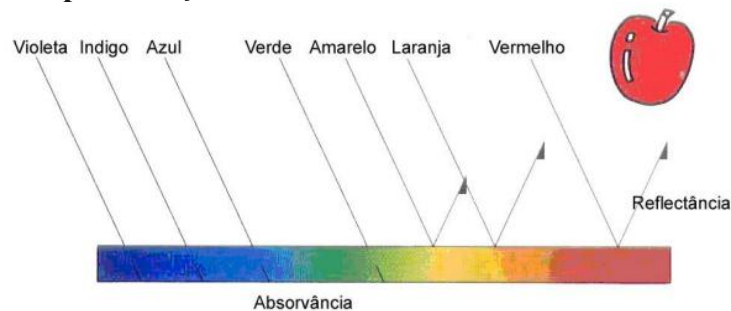
mudanças na propriedade de interesse são geralmente avaliadas em uma escala linear, como as horas de exposição do papel a altas temperaturas, embora uma escala logarítmica também possa ser usada para linearizar as funções. Nos estudos de envelhecimento artificial, o uso de uma escala de tempo visa relacionar os resultados com uma escala equivalente ao envelhecimento natural (Feller, 1994). No presente trabalho, o tempo de exposição das amostras foi medido em meses (30 dias).

3.3.1 Cor - Brancura e amarelecimento

A cor é a percepção visual subjetiva que o cérebro humano experimenta ao detectar, através da visão, as ondas eletromagnéticas refletidas pelo objeto observado (Soler e Colom, 1999). Um objeto recebe um espectro de ondas eletromagnéticas de diferentes comprimentos de onda de uma fonte de luz. O objeto absorve algumas dessas ondas e reflete as restantes, que são responsáveis pela nossa percepção da cor (Soler e Colom, 1999).

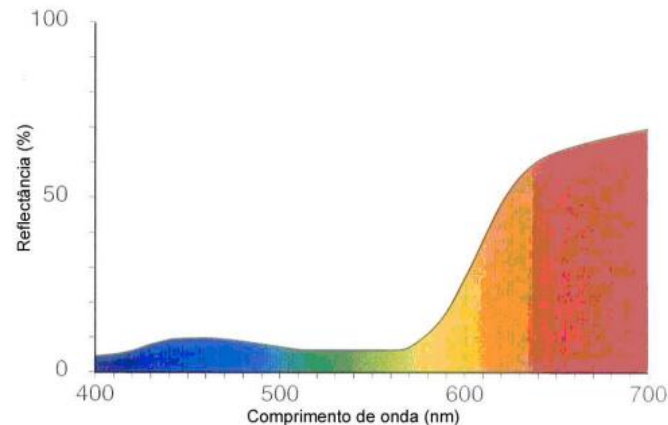
Como detalhado por Soler e Colom (1999), embora a cor seja um conceito subjetivo, pode ser tornada objetiva por meio de instrumentos que medem os comprimentos de onda das ondas refletidas (ver Figuras 8 e 9). Dessa forma, a cor deixa de ser apenas a informação que o cérebro nos fornece e passa a ser o valor medido por um instrumento.

Figura 8- Representação da absorbância e reflectância de uma maçã



Fonte: Minolta (1998).

Figura 9- Curva espectral de uma maçã



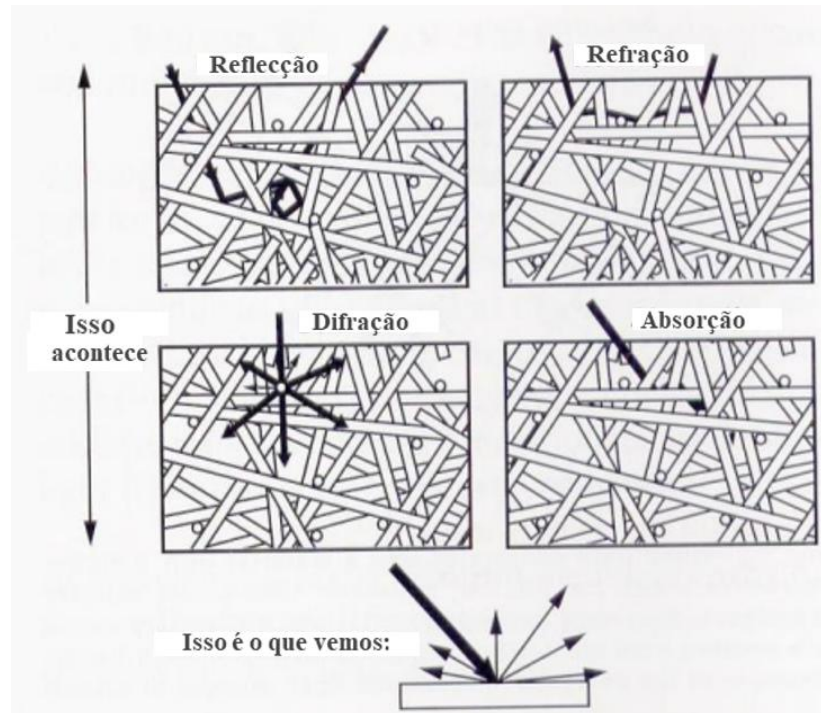
Fonte: Minolta (1998).

Quando o papel adquire uma coloração amarela com o tempo ou quando é necessário branquear a pasta ou o papel, o conceito de amarelecimento surge e a medição do grau de coloração torna-se essencial (Feller, 1987). Outro parâmetro relacionado à cor é o grau de brancura, utilizado para avaliar a eficiência do branqueamento (Jordan, 1996).

A brancura é determinada pela reflectância da pasta ou do papel medida em um espectrofotômetro, com sensibilidade para o comprimento de onda de 457 nm (Feller, 1987). Esse comprimento de onda está na faixa do azul e permite, de forma geral, identificar se a pasta ou o papel apresenta tonalidades amareladas, alaranjadas ou acastanhadas, sem considerar as características espectrofotométricas da luz refletida em toda a gama visível (Feller, 1987). Dados colorimétricos mostram que papéis com lignina tendem a ser mais alaranjados do que aqueles compostos apenas por celulose e hemicelulose. O comprimento de onda predominante para papéis amarelos varia de 514 a 576 nm, enquanto para papéis contendo lignina, está na faixa de 580 a 589 nm (Feller, 1987).

Quando um raio de luz incide sobre uma interface, como uma fibra de pasta, parte da luz é absorvida pelo material e outra é refletida, como se fosse um espelho, conforme ilustrado na Figura 10. Todos os raios de luz que atingem a folha de papel devem passar por uma superfície antes de serem absorvidos pelo material (Jordan, 1996).

Figura 10- Fenômenos ópticos que ocorrem quando a luz incide sobre o papel: reflexão, refração, difração e absorção

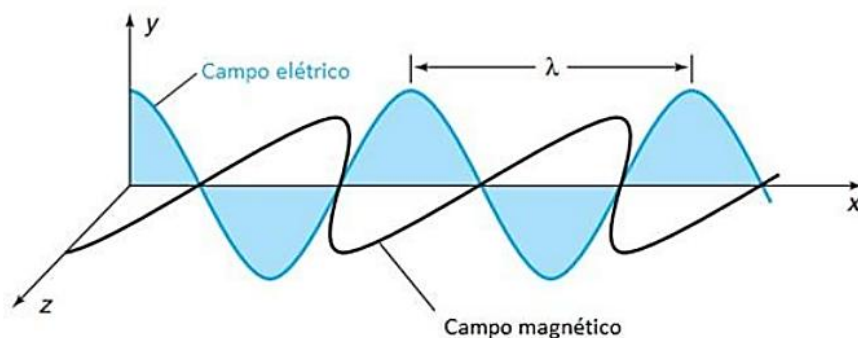


Fonte: adaptado de Pauler (s.d.).

3.4 Espectrometria UV-VIS

Primeiramente, é importante entender as características da luz e sua relação com a concentração de substâncias para interpretar corretamente os resultados obtidos pela técnica. A luz é definida como um campo eletromagnético oscilatório e perpendicular, comportando-se simultaneamente como partícula e onda. Na Figura 11, é ilustrado que o campo magnético está presente no plano xz, enquanto o campo elétrico se encontra no plano xy (Harris, 2010).

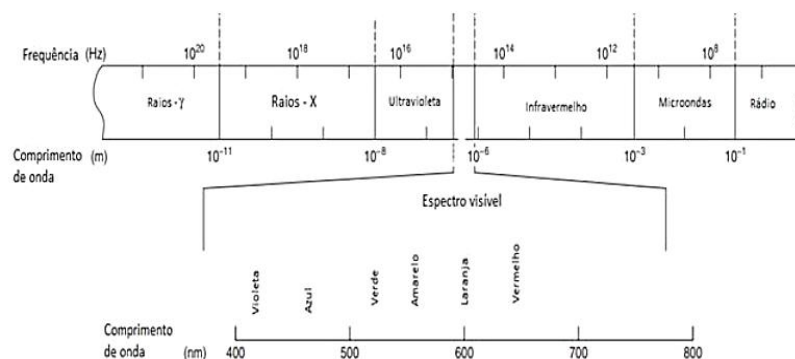
Figura 11- Ilustração do campo magnético nos planos x, y e z



Fonte: adaptado de Harris (2010).

Uma característica importante da luz é a frequência, que representa o número de oscilações da onda por segundo, expressa em Hertz (Hz) (Harris, 2010). A separação das radiações eletromagnéticas pelo comprimento de onda é ilustrada na Figura 12. As diferentes faixas de λ e frequência caracterizam as distintas ondas.

Figura 12- Ilustração de comprimentos e frequência para cada tipo de onda



Fonte: Harris (2010).

A quantidade de energia é inversamente proporcional ao comprimento de onda, de modo que ondas mais curtas carregam mais energia, enquanto ondas com comprimentos maiores têm menos energia. Essa característica está relacionada com a percepção da luz pelas substâncias (Tom, 2021).

A interação da luz com as substâncias ocorre através dos fenômenos de absorção e emissão. Quando um composto absorve luz, seus elétrons são excitados e saltam de uma camada energética estável para uma de maior energia. No entanto, como é necessária mais energia para manter o elétron na camada excitada, ele rapidamente retorna ao estado estável e libera o excesso de energia na forma de fótons (luz) (Harris, 2010; Canassa *et al.*, 2018). A absorção de diferentes comprimentos de onda por substâncias distintas deve-se à quantidade específica de energia necessária para elevar seus elétrons a uma camada mais energética (Tom, 2021).

O espectrofotômetro é composto por uma fonte de luz, um monocromador para selecionar o comprimento de onda que incide sobre a amostra, um prisma, uma cubeta contendo a amostra, um detector e um leitor (Skoog *et al.*, 2002; Pavia *et al.*, 2009).

A fonte de luz emite energia na forma de fótons, de maneira intensa e estável, na faixa do espectro eletromagnético. Pode ser classificada como contínua, quando emite radiação em uma ampla faixa de comprimentos de onda, ou de linha, quando emite radiação em faixas

específicas. As lâmpadas da fonte luminosa (geralmente de xenônio) devem ser trocadas após um determinado período de uso (Harvey, 2000; Tom, 2021; Voguel, 1981).

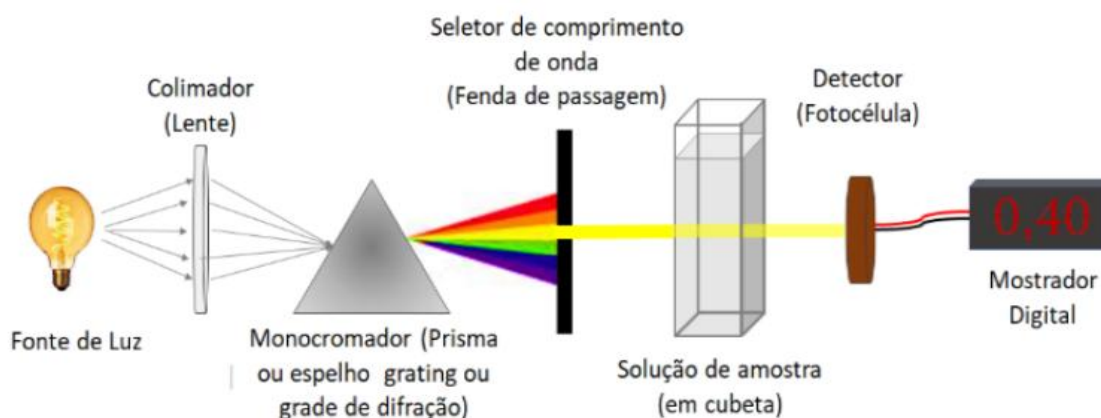
Se vários constituintes da amostra absorvem radiação, a determinação quantitativa pode ser comprometida. Portanto, é necessário selecionar o comprimento de onda apropriado para a absorção exclusiva da espécie de interesse, medindo o valor de λ_{max} , que significa o comprimento de onda máximo e representa a longitude de onda na qual uma substância absorve luz com maior intensidade (Harvey, 2000; Voguel, 1981).

Na escolha do comprimento de onda, os monocromadores desempenham um papel crucial. Eles separam a luz em pequenas faixas de comprimento de onda usando grades de difração, cujos ângulos de entrada e reflexão podem ser ajustados para selecionar o comprimento de onda desejado (Tom, 2021).

Após a seleção do comprimento de onda, a luz passa pela amostra colocada em uma cubeta de quartzo, que é transparente para a maioria das radiações ultravioleta, ao contrário do plástico e do vidro (Tom, 2021). De acordo com Harvey (2000), os detectores no espectrofotômetro utilizam um transdutor para converter o sinal de entrada (fótons) em um sinal elétrico. Em um instrumento de feixe duplo, a luz da fonte é dividida em dois feixes (um para a amostra e um para referência), e o detector mede a intensidade da luz transmitida pela amostra (Pavia *et al.*, 2009).

Simplificadamente, o espectrofotômetro pode ser representado de acordo com o esquema mostrado na Figura 13.

Figura 13- Esquema simplificado dos constituintes de um espectrofotômetro



Fonte: Rosa *et al.* (2019).

Apesar da ampla aplicação da espectrometria UV-VIS, sua facilidade de uso e a vantajosa relação custo-benefício dos equipamentos, a técnica ainda apresenta algumas limitações importantes (Tom, 2021). O instrumento pode ter um seletor de comprimento de onda com falhas, o que pode resultar em erros de medição devido à interferência de luz indesejada proveniente da fonte (Harris, 2010). Além disso, a presença de sólidos ou bolhas na amostra pode causar dispersão indesejada da luz e afetar gravemente a medição (Tom, 2021).

Tom (2021) também aponta duas limitações adicionais da técnica. A primeira refere-se à interferência causada pela possível não separação de duas espécies químicas diferentes. A segunda envolve a necessidade de padronização rigorosa das medições e a garantia de que todos os instrumentos e componentes estejam montados de maneira consistente em todas as medições. A utilização de um espectrofotômetro geralmente requer a construção de uma curva de calibração padrão (Voguel, 1981; Canassa *et al.*, 2018).

A relação entre a absorvância e a concentração da espécie analisada é descrita pela Lei de Lambert-Beer, expressa pela Equação 1:

$$A = \varepsilon l c \quad (1)$$

Onde A é a absorvância (adimensional), ε é o coeficiente de absorção molar ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$); l é o caminho óptico percorrido pela radiação na amostra (cm) e c é a concentração da espécie analisada ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

Esta relação matemática estabelece que, sob condições ideais, a absorvância é diretamente proporcional à concentração do analito, ao coeficiente de absorção molar e ao caminho óptico da amostra.

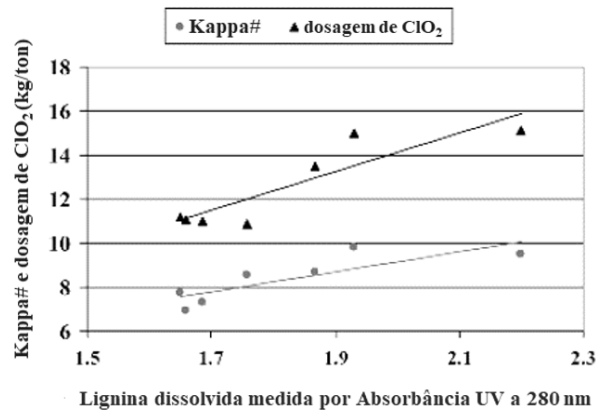
A construção da curva de calibração é obtida medindo-se a absorvância de soluções contendo quantidades conhecidas da substância de interesse, em um comprimento de onda adequado, e plotando esses valores em função da concentração. Quando a Lei de Lambert-Beer é obedecida, o gráfico resultante apresenta um comportamento linear (Voguel, 1981). A equação da reta pode então ser utilizada para determinar a concentração da substância em amostras desconhecidas, desde que as condições experimentais e o analito sejam os mesmos.

3.4.1 Aplicação da técnica UV-Vis na indústria do papel

A técnica UV-Vis tem uma ampla gama de aplicações no processo de produção de papel, sendo utilizada para a quantificação de branqueadores ópticos e para o controle da cor.

Yuan *et al.* (2006) demonstraram seu uso durante o complexo processo de branqueamento da polpa, propondo a combinação da técnica UV-Vis com a Espectrometria Raman como alternativa à medição com sensores polarográficos, que podem apresentar desvios e medições não lineares. A técnica UV-Vis se mostrou eficaz na medição linear da concentração de dióxido de cloro (ClO_2), como ilustrado na Figura 14. A concentração deste composto é crucial para o monitoramento da remoção de lignina durante o branqueamento da polpa (Yuan *et al.*, 2006).

Figura 14- Concentração de dióxido de cloro medida pela técnica de UV-Vis no processo de branqueamento da polpa



Fonte: adaptado de Yuan *et al.*, (2006).

A reflectância medida por espectrometria UV-Vis resulta da contribuição combinada de diferentes fenômenos ópticos, como a absorção da radiação, o espalhamento da luz pelas partículas e as múltiplas reflexões internas no material. Nesse contexto, o modelo de Kubelka-Munk destaca-se como uma abordagem amplamente utilizada para a análise de sistemas opacos e revestimentos, pois permite relacionar a reflectância difusa aos coeficientes de absorção (K) e de espalhamento (S), possibilitando uma interpretação mais mecanística do comportamento óptico (Kubelka; Munk, 1931). De acordo com esse modelo, a razão entre os coeficientes de absorção e espalhamento pode ser obtida a partir da reflectância difusa em regime óptico infinito, conforme expresso pela Equação (2):

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (2)$$

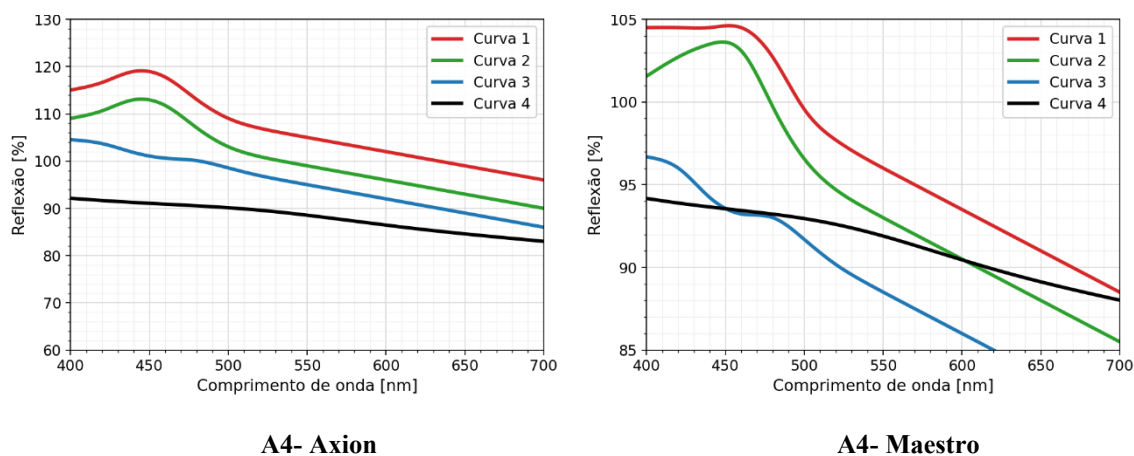
Onde K é o coeficiente de absorção do material; S é o coeficiente de espalhamento e R é a reflectância difusa medida (adimensional).

A aplicação do modelo de Kubelka-Munk é favorecida pelo uso de esfera integradora, uma vez que essa configuração experimental possibilita a medição da reflectância difusa total,

minimizando efeitos geométricos e direcionais. A utilização da esfera integradora na obtenção dos espectros UV–Vis visa assegurar uma avaliação mais representativa do comportamento óptico global das tintas formuladas, ainda que a análise tenha sido conduzida de forma comparativa, com foco na estabilidade óptica durante o envelhecimento acelerado.

Uma aplicação significativa da técnica UV-Vis na indústria do papel é a análise da opacidade. Farnood (2009) destacou que a medição da opacidade é crucial para a indústria, pois permite explorar alternativas para reduzir a gramatura do papel sem comprometer a opacidade, uma das principais propriedades para o uso final do papel, relacionada à sua capacidade de cobertura percebida. Além disso, a técnica UV-Vis é valiosa para avaliar outras propriedades ópticas dos papéis, como brilho e amarelamento. Chryssou e Lampi (2022) demonstraram que a técnica UV-Vis pode ser utilizada para avaliar essas propriedades, empregando o fator de radiância difusa (ou fator de reflectância), também para medir as propriedades ópticas de papéis tratados com agentes branqueadores fluorescentes. A Figura 15 é ilustrado um exemplo das variações nas propriedades de brilho (curvas 1 e 2), brilho UV (curva 3) e opacidade (curva 4) entre duas marcas de papel A4.

Figura 15- Diferenças de propriedades ópticas (brilho e opacidade) entre duas marcas de papel A4 por meio da técnica UV-Vis

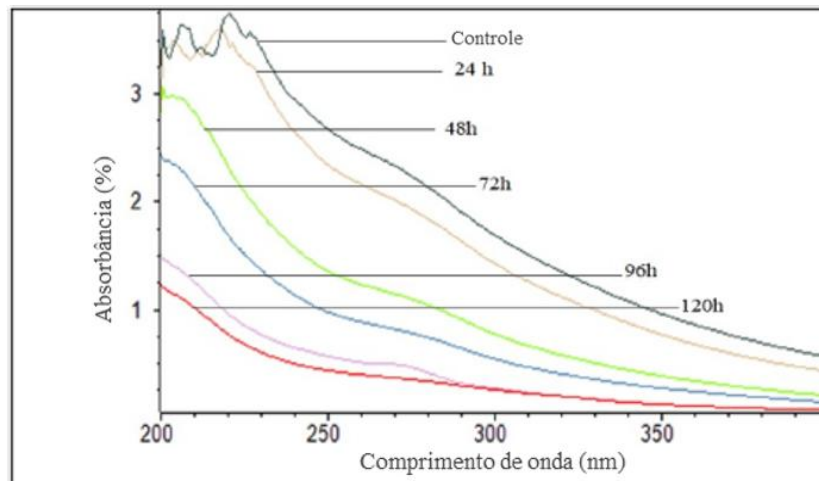


Fonte: adaptado de Chryssou; Lampi (2022).

Outra aplicação fundamental da técnica UV-Vis na indústria do papel é o controle e monitoramento ambiental, devido à sua capacidade de analisar compostos orgânicos e inorgânicos em amostras líquidas. A técnica UV-Vis permite identificar a descoloração e degradação de poluentes presentes nos rejeitos do processo de beneficiamento do papel, especialmente quando são utilizadas bactérias específicas para a biodegradação desses resíduos (Kumar; Chandra, 2021). Na Figura 16 estão ilustrados os resultados obtidos com a

espectrometria UV-Vis durante o processo de degradação dos rejeitos gerados na produção de papel, utilizando a bactéria *Bacillus cereus*.

Figura 16- Técnica de UV-Vis aplicada para análise da degradação do rejeito de papel bactéria *Bacillus cereus*

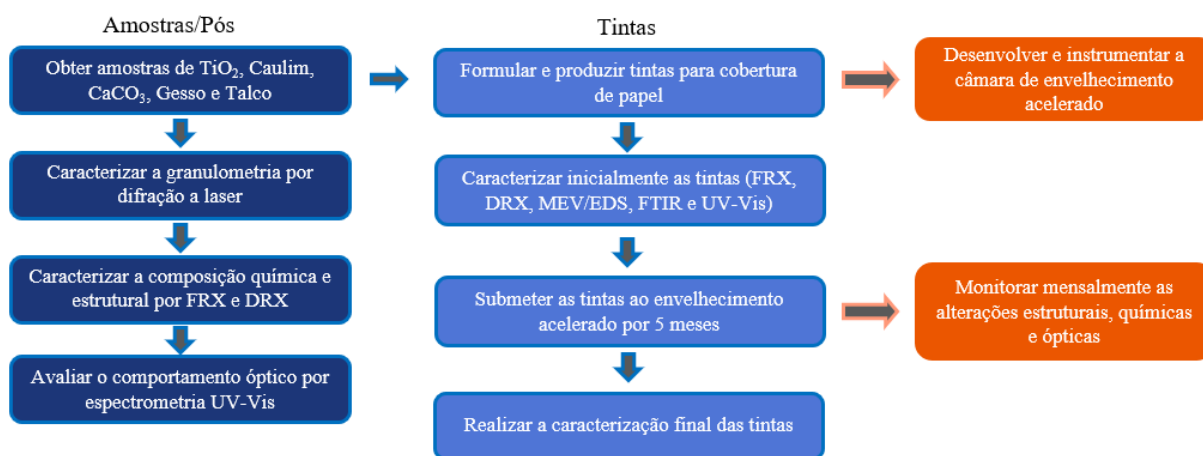


Fonte: adaptado de Kumar; Chandra (2021).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho tem como objetivo analisar como as propriedades ópticas das tintas aplicadas em papel variam com o seu envelhecimento e com o mineral utilizado na sua cobertura. Inicialmente, foram realizadas a caracterização das matérias-primas (caulim, TiO_2 , CaCO_3 , gesso e talco). Em seguida foram formuladas tintas, simulando a cobertura no papel. Após a secagem das tintas, as pastilhas foram submetidas ao processo de envelhecimento e realizadas caracterizações mensalmente, para avaliar a influência do envelhecimento num período total de 5 meses. No fluxograma apresentado na Figura 17 é mostrado o esquema dos métodos adotados para a realização da presente pesquisa.

Figura 17- Fluxograma das etapas da pesquisa experimental



Fonte: próprio autor.

4.1 Etapas de Caracterização

As matérias-primas e as tintas formuladas foram caracterizadas para análise das prováveis impurezas presentes, bem como para o acompanhamento do processo de envelhecimento.

4.1.1 Análise granulométrica das matérias-primas

Foram realizados ensaios para determinação da distribuição granulométrica do caulim, talco, CaCO_3 , TiO_2 e gesso. Essas análises foram realizadas por difração a laser, utilizando o granulômetro a laser modelo CILAS 1090 e a teoria de Fraunhofer. O equipamento apresenta

uma faixa analítica de 0,04 a 500 μm , 64 detectores, 100 classificações de tamanho de partículas e 2 emissores de laser para cobrir uma ampla faixa analítica.

4.1.2 Análise química qualitativa por fluorescência de raios X (FRX)

As análises químicas das matérias-primas, em termos óxidos, foram realizadas por FRX, utilizando o equipamento Shimadzu EDX-720. As análises foram realizadas em pastilhas prensadas e sob vácuo. A utilização do vácuo teve como objetivo melhorar a detecção de elementos de baixo número atômico, comuns em materiais minerais, como silício, alumínio e magnésio. O equipamento utiliza um tubo de raios X com ânodo de ródio (Rh) como fonte de excitação.

As análises foram conduzidas com o propósito de identificar a composição química das matérias-primas e verificar a presença de possíveis impurezas que pudessem influenciar a qualidade e o desempenho óptico das tintas formuladas. Por se tratar de uma análise de caráter qualitativo, não foram utilizadas curvas de calibração com padrões externos, sendo a interpretação dos resultados realizada com base no software do equipamento.

4.1.3 Determinação das fases por difração de raios X (DRX)

As identificações das fases cristalinas presentes nas matérias-primas foram realizadas por DRX, pelo método do pó, utilizando o difratômetro Shimadzu XRD – 7000 nas seguintes condições de operação: radiação $\text{CuK}\alpha$ (35KV/ 40mA), velocidade do goniômetro $0,02^\circ$ em 2θ por passo, com tempo de contagem de 1 segundo por passo, coletados de 5° a 80° em 2θ . As interpretações dos espectros foram efetuadas através do software X Powder por comparação com padrões contidos no banco de dados "PDF2.DAT" do Centro Internacional de Dados de Difração (ICDD). A determinação das fases cristalinas foi importante para avaliar a pureza das matérias-primas que foram utilizadas na produção da tinta para a cobertura.

4.1.4 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG)

As análises microestruturais das matérias-primas minerais e das tintas formuladas foram realizadas por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG), utilizando um microscópio JEOL, modelo JSM-7100F, com aumento de até $2000\times$. As imagens foram obtidas sob condições controladas de aceleração de elétrons, tipicamente na faixa de 5 a 15 kV, e distância de trabalho entre 8 e 12 mm, permitindo a observação detalhada da

morfologia superficial, distribuição e aglomeração das partículas minerais na matriz da tinta. As amostras de tinta seca foram previamente fixadas sobre suportes com fita de carbono condutiva e metalizadas com uma fina camada de ouro com espessura típica entre 5 e 10 nm, a fim de minimizar efeitos de carregamento eletrostático durante a análise. Essa técnica possibilitou a avaliação comparativa da microestrutura das tintas em condição inicial e após cinco meses de envelhecimento acelerado, fornecendo subsídios para a interpretação das alterações físicas e morfológicas induzidas pelo processo de degradação.

4.1.5 Análise por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A caracterização química e a avaliação das alterações nas ligações moleculares das tintas formuladas e das matérias-primas minerais foram realizadas por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), utilizando um espectrômetro Shimadzu, modelo IRSpirit. As análises foram conduzidas em modo de refletância total atenuada (ATR), permitindo a investigação direta das amostras sólidas e dos filmes de tinta seca, sem necessidade de preparo químico prévio, minimizando a introdução de artefatos experimentais. Os espectros foram registrados na faixa espectral típica do infravermelho médio, entre 4000 e 400 cm^{-1} , com resolução espectral de 4 cm^{-1} e acúmulo de 32 varreduras, visando melhorar a razão sinal-ruído. Os dados obtidos permitiram a identificação das bandas características dos minerais e da matriz orgânica da tinta, bem como a avaliação comparativa das amostras em condição inicial e após o envelhecimento acelerado, possibilitando a correlação das alterações químicas observadas com os resultados microestruturais e ópticos do sistema.

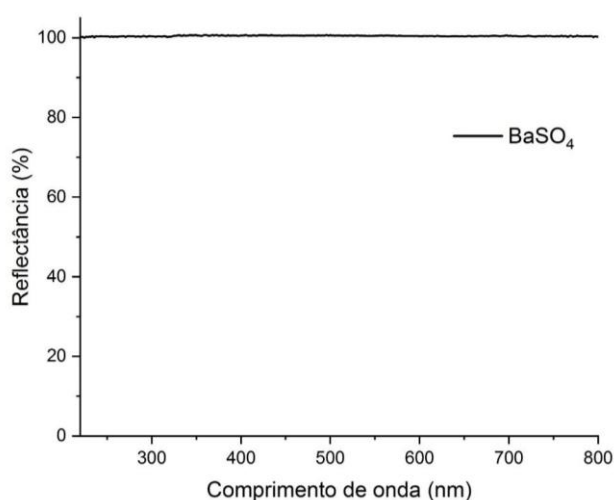
4.1.6 Análise por espectrometria UV-Vis

Com finalidade de avaliar a brancura das matérias-primas, bem como das tintas, antes e após envelhecimento, foi feita a caracterização com uso da técnica de Espectrometria de Reflexão na Região do UV-Visível (UV-vis). Esta técnica fornece o gráfico de reflectância (adimensional) x comprimento de onda (nm) do espectro eletromagnético entre 200-700 nm, que são as faixas de valores do ultravioleta até o visível.

Inicialmente, as amostras de caulim, talco, carbonato de cálcio, TiO_2 e gesso foram preparadas para análise, as amostras estavam secas para garantir resultados precisos na espectrometria UV-Vis. Após o processo de preparação, a análise foi realizada no Espectrômetro Shimadzu modelo UV-2600, utilizando uma porta amostra metálico.

É importante ressaltar que a calibração do equipamento foi realizada com o sulfato de bário (BaSO_4), que é um sólido cristalino branco. Este composto é utilizado para calibrar pois não permite a passagem de luz na região visível do espectro e, em algumas situações, também em parte do espectro ultravioleta, como demonstrado na Figura 18. Para realizar os ensaios, o equipamento foi configurado para a faixa de comprimento de onda desejada, entre 220 a 800 nanômetros (nm), como também a largura de banda, velocidade de varredura média e temperatura de 25°C.

Figura 18- Calibração do Espectrômetro UV-VIS utilizando BaSO_4



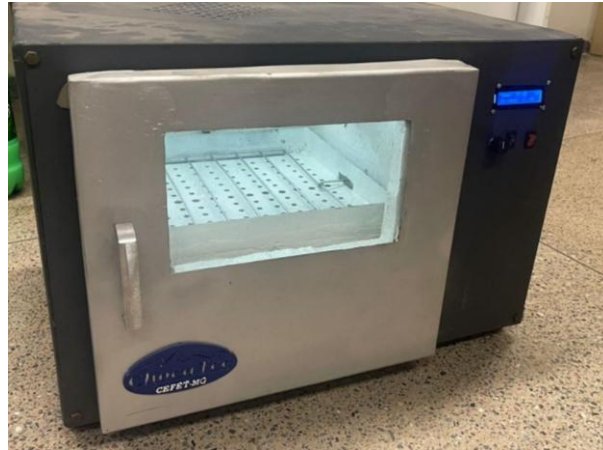
Fonte: próprio autor.

4.2 Processo de Envelhecimento das Tintas

O processo de envelhecimento acelerado que foi utilizado neste trabalho é uma adaptação dos estudos realizados por Lourenço (2005). Este processo utilizou uma câmara de radiação ultravioleta, com irradiância de 550 W.m^{-2} e temperatura de em torno de 55 °C. Portanto, foi necessário utilizar a câmara de radiação UV conforme Figura 19, disponível no CEFET-MG Campus Nova Suissa, em que o processo de envelhecimento foi realizado por cinco meses. Essa câmara é hermeticamente fechada e passou por implementações para possuir controle de umidade e temperatura.

Para o acompanhamento das possíveis alterações ópticas das pastilhas foram realizados ensaios mensalmente. Portanto, foi necessário produzir cinco pastilhas de cada matéria-prima.

Figura 19- Câmara de envelhecimento – CEFET-MG

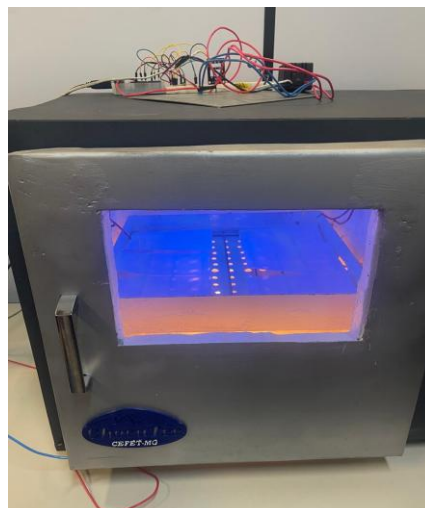


Fonte: próprio autor.

As pastilhas com as diferentes tintas foram submetidas à essa câmara de envelhecimento, onde foram expostas às condições que simulam o envelhecimento acelerado de forma mensal. Essas análises permitiram avaliar as alterações nas propriedades ópticas e estruturais causadas pelo envelhecimento. Para o acompanhamento das possíveis alterações ópticas das pastilhas foram realizados ensaios mensalmente. Portanto, foi necessário produzir cinco pastilhas de cada matéria-prima.

Foi realizada uma grande alteração na câmara experimental existente, fazendo com que ela fosse capaz de controlar os parâmetros necessários conforme pode ser visto Figura 20. Este sistema teve como objetivo simular, de forma acelerada, os processos de degradação físico-química aos quais os materiais são submetidos em condições ambientais naturais (Oancea *et al.*, 2023; Luo *et al.*, 2024; ASTM G154-23, 2023).

Figura 20- Câmara de envelhecimento em processo de alteração – CEFET-MG



Fonte: próprio autor.

A estrutura da câmara foi confeccionada em aço de baixo teor de carbono revestido de poliestireno expandido (isopor), com vedação eficiente, de modo a minimizar as trocas gasosas e hídricas com o meio externo, garantindo a estabilidade dos parâmetros internos durante o ensaio. Conforme apresentado na Figura 21, o sistema foi equipado com três fontes de radiação: uma lâmpada UV-A de 4W, com comprimento de onda centrado em 365 nm, que simula parte da radiação ultravioleta incidente na superfície terrestre (Correia; Gonçalves, 2020), e duas lâmpadas incandescentes, uma de 30W e outra de 60W, responsáveis tanto pela emissão de radiação no espectro visível quanto pelo aumento da temperatura interna da câmara.

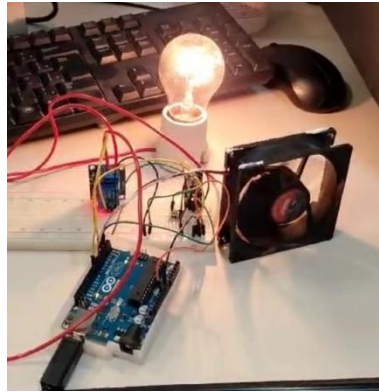
Figura 21- Detalhe da fonte de radiação: lâmpada UV-A (4W, 365 nm)



Fonte: próprio autor.

O controle e monitoramento das condições ambientais foram realizados por meio de um microcontrolador Arduino, programado na plataforma Arduino IDE, versão 2.3.4 (*nightly*) conforme pode ser visto na Figura 22. A automação foi implementada de forma a realizar leituras contínuas de temperatura e umidade relativa, utilizando sensores digitais DHT22, que apresentam precisão de $\pm 0,5$ °C para temperatura e $\pm 2\%$ para umidade relativa, de acordo com especificações do fabricante Adafruit (2022).

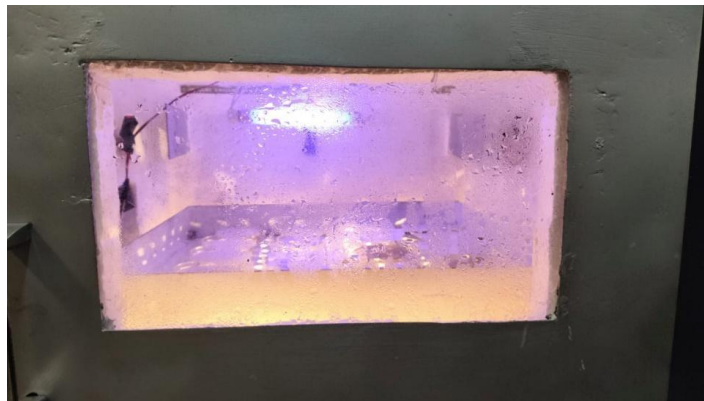
Figura 22- Microcontrolador Arduino sendo testado para controle e monitoramento



Fonte: próprio autor.

Conforme Figura 23, o aumento da umidade relativa foi feito de forma manual, por meio de borrifação diária de água destilada nas paredes internas da câmara, prática comumente utilizada em ensaios de envelhecimento acelerado para simular condições de condensação e elevada umidade (ASTM G154-23, 2023; Silva *et al.*, 2021). Esta abordagem visa reproduzir mecanismos de degradação associados tanto à hidrólise quanto à fotodegradação dos materiais celulósicos.

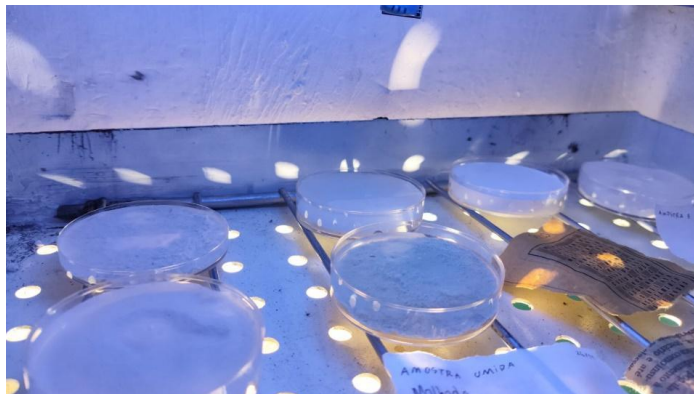
Figura 23- Câmara em funcionamento com umidade visível



Fonte: próprio autor.

As amostras para testes de funcionalidade foram organizadas sobre uma base interna metálica, de modo a garantir a exposição homogênea às fontes de radiação e calor, conforme pode ser visto na Figura 24. Durante os ensaios, os parâmetros de temperatura e umidade foram monitorados continuamente, com registros periódicos, permitindo o controle e a rastreabilidade das condições experimentais, conforme recomendado por normas técnicas aplicáveis (TAPPI T 453 sp-19, 2019; ASTM D6819-02, 2017; ASTM G154-23, 2023).

Figura 24- Disposição das amostras (papéis e pastilhas) no interior da câmara durante o envelhecimento

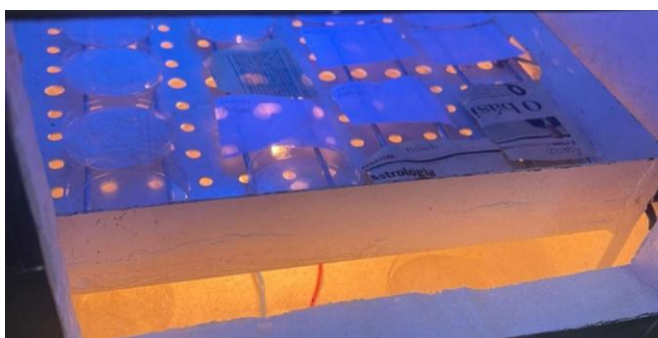


Fonte: próprio autor.

Após a construção e calibração da câmara de envelhecimento acelerado, foram realizados os primeiros envelhecimentos preliminares com o objetivo de avaliar seu desempenho e a eficácia na simulação dos processos de degradação. As amostras utilizadas nesses ensaios consistiram em pedaços de papel branco e pós minerais (Hubbe; Gill, 2016; Smook, 2002). O teste visou observar as alterações nos papéis frente às condições controladas de temperatura, umidade e radiação.

Durante os ensaios, a câmara foi operada em condições de 55 °C de temperatura e 80% de umidade relativa, parâmetros previamente definidos no projeto experimental por representarem faixas típicas de envelhecimento acelerado aplicadas em estudos de durabilidade de papel (TAPPI T 453 sp- 19, 2019; ASTM D6819-02, 2017; ASTM G154-23, 2023). Conforme pode ser visto na Figura 25 esse ambiente simula de maneira eficaz processos de degradação que, naturalmente, ocorreriam ao longo de anos, concentrando-os em um intervalo de tempo reduzido (Oancea *et al.*, 2023; Luo *et al.*, 2024).

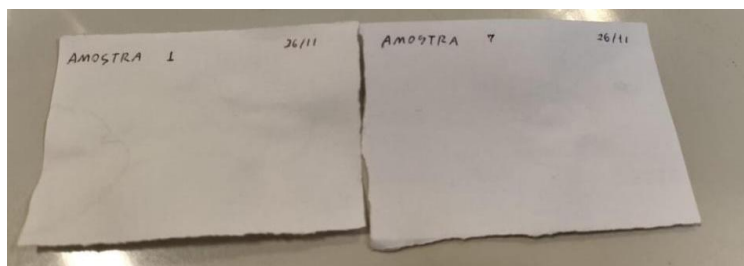
Figura 25- Amostras (papéis e pós) no interior da câmara expostas a radiação, calor e umidade



Fonte: próprio autor.

Após aproximadamente três semanas de exposição contínua nas condições definidas, foi possível observar, de forma visual, a ocorrência de amarelecimento no pedaço de papel amostra 1 (da esquerda) em relação a amostra 7 (sem envelhecimento) conforme mostra a Figura 26, indicando que na amostra 1 houve alterações fotoquímicas e térmicas nas fibras celulósicas. Este fenômeno é associado primariamente à oxidação de grupos hidroxila da celulose, formação de grupos carbonila e à degradação de lignina residual, quando presente (Bolonini *et al.*, 2019; Kolar, 1997). A literatura descreve que a presença de umidade combinada com radiação UV e calor acelera significativamente processos de hidrólise ácida, oxidação e ruptura das cadeias de celulose, conduzindo à alteração da cor e à perda de propriedades mecânicas (Kolar, 1997; Oancea *et al.*, 2023; Luo *et al.*, 2024). Esses resultados preliminares como teste de validação confirmaram a efetividade da câmara desenvolvida, tanto no controle dos parâmetros ambientais quanto na capacidade de promover a degradação simulada de papéis.

Figura 26- Amostra de papel branco amarelada (esquerda) validando funcionamento da câmara



Fonte: próprio autor.

4.3 Materiais Utilizados e Formulação das Tintas

A etapa subsequente ao envelhecimento preliminar das amostras consistiu na formulação de tintas minerais, realizada em laboratório especializado nas dependências do CEFET-MG Campus Nova Suissa. O objetivo foi desenvolver formulações específicas contendo, como fase dispersa, cada um dos minerais estudados individualmente, possibilitando a investigação de seu comportamento óptico e físico-químico quando aplicados sobre substratos de papel, tanto antes quanto após o envelhecimento acelerado.

Para a preparação das tintas, foram utilizados três reagentes principais (ligante, antiespumante e dispersante) doados pela empresa Braschemical, vistos nessa ordem na Figura 27, além de outros insumos auxiliares necessários para a estabilização da dispersão e ajuste das

propriedades reológicas e adesivas da tinta. A formulação foi estruturada de modo a seguir princípios adotados na indústria de papel e embalagem, os quais envolvem a combinação de pigmentos minerais, agentes ligantes (comumente polímeros acrílicos ou látex estireno-butadieno), dispersantes e, eventualmente, aditivos como espessantes ou agentes antiespumantes (Hubbe; Gill, 2016; Smook, 2002).

Figura 27- Reagentes utilizados no estudo



Fonte: próprio autor.

Cada tinta foi formulada individualmente, contendo como principal componente os pigmentos estudados. A metodologia adotada seguiu protocolos adaptados da literatura técnica (Malla, 2024; SMOOK, 2002) e práticas industriais, priorizando a obtenção de dispersões homogêneas, estáveis e com propriedades adequadas para aplicação manual ou mecânica sobre papel. A formulação correta das tintas é um fator crítico, uma vez que a interação entre o pigmento, o ligante e o substrato influencia diretamente propriedades como alvura, opacidade, brilho, absorção óptica e resistência superficial (Hubbe; Gill, 2016; Malla, 2024).

A formulação contou com três reagentes comerciais principais: FINNFIX 10, um derivado de carboximetilcelulose utilizado como ligante, espessante e estabilizador de emulsões; ANTAROL TS 709, um antiespumante à base de silicone, essencial para evitar a formação de bolhas e defeitos durante a mistura; e TILOSPERSE 6003, um dispersante acrílico utilizado para garantir a dispersão adequada dos minerais e estabilidade da suspensão (Hubbe; Gill, 2016; Malla, 2024). Adicionalmente, foi utilizada uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) a 10% (m/v) como regulador de pH, essencial para assegurar a estabilidade coloidal da tinta, além de água destilada como meio de dispersão (Hubbe; Gill, 2016).

Além dos reagentes comerciais empregados na formulação das tintas, foram utilizadas soluções auxiliares e solventes, incluindo hidróxido de sódio (NaOH) em solução aquosa a 10% (m/v), destinado ao ajuste e controle do pH das formulações, condição essencial para a manutenção da estabilidade coloidal das dispersões, bem como água destilada, utilizada como

meio de dispersão e solvente em todas as etapas do preparo. Para a preparação, homogeneização e moldagem das tintas foram empregados tubos de ensaio e vidrarias usuais de laboratório, agitador mecânico e agitador magnético para assegurar a adequada dispersão dos componentes, moldes confeccionados por impressão 3D em material termoplástico ABS e placas de Petri de vidro, utilizadas como suportes para a obtenção das pastilhas, além de balança analítica para a pesagem precisa dos reagentes utilizados nas formulações.

Os procedimentos experimentais para as formulações foram:

1. Preparação da Solução de FINNFIX 10 (4% m/v)

Inicialmente, o reagente sólido foi pesado com auxílio de balança analítica, seguido da preparação de uma solução 4% m/v em água destilada. A dissolução foi conduzida sob agitação magnética intensa e temperatura controlada a 40 °C, durante aproximadamente 1 hora, com adição lenta do CMC para evitar a formação de grumos.

2. Preparação da Solução de NaOH (10% m/v)

O hidróxido de sódio foi pesado e dissolvido em balão volumétrico de 25 ml, garantindo completa homogeneização da solução. Este reagente teve função de ajuste do pH, fundamental para a estabilidade da dispersão mineral.

3. Preparação da Suspensão de Carga Mineral

Para cada pastilha, foi realizada a pesagem de 3,02 g do mineral correspondente, seguido da adição de 1,32 ml de água destilada e 1 gota (~0,018 ml) de TILOSPERSE 6003, que atua como dispersante. A mistura foi agitada em tubo de ensaio utilizando agitador mecânico, garantindo a adequada dispersão do material particulado.

4. Formulação da Tinta e Moldagem da Pastilha

No mesmo tubo de ensaio contendo a suspensão da carga mineral, foram adicionados sequencialmente 0,6 ml da solução de FINNFIX 4%, 1 gota (~0,031 ml) da solução de NaOH 10% para controle de pH, e 1 gota (~0,031 ml) de ANTAROL TS 709 como antiespumante. A mistura foi agitada até atingir homogeneização completa. Posteriormente, o conteúdo foi transferido para moldes específicos, de forma a obter pastilhas de volume aproximado de 5 ml. A secagem foi conduzida em ambiente controlado, a uma temperatura média de 40 °C, durante no mínimo três dias, assegurando a evaporação completa da água e a obtenção de pastilhas sólidas, estáveis e livres de tensões internas.

Como pode ser visto na Figura 28, esse procedimento resultou na produção de pastilhas utilizando moldes com características físicas adequadas para análises posteriores. A adoção de reagentes técnicos e metodologias compatíveis com os processos industriais garante que os resultados obtidos possuam aderência às condições práticas de aplicação dos minerais como cargas de revestimento no papel (Hubbe; Gill, 2016).

Figura 28- Processo de formulação das tintas minerais e produção das pastilhas

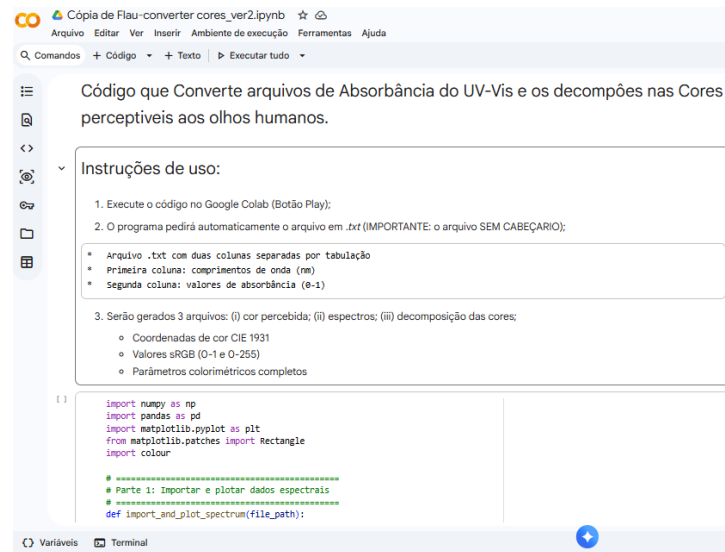


Fonte: próprio autor.

4.4 Análise Computacional da Evolução de Cor a Partir de Dados UV-Vis

A evolução das cores das amostras foi avaliada a partir dos espectros de UV-Vis, tratados por meio de um fluxo computacional desenvolvido em Python, no ambiente Google Colab, conforme ilustrado na Figura 29. Os dados de absorbância normalizada foram inicialmente convertidos em reflectância relativa ($R = 1 - A$), permitindo a análise direta do comportamento óptico responsável pela percepção visual da cor, abordagem amplamente empregada em estudos de materiais e revestimentos (Yu *et al.*, 2023).

Figura 29- Tratamento numérico Python / Google Colab



Fonte: próprio autor.

A avaliação da percepção foi realizada com base nos sistemas colorimétricos padronizados pela Comissão Internacional de Iluminação (CIE), os quais permitem relacionar quantitativamente os dados espectrais obtidos por UV-Vis com a resposta visual humana. O sistema CIE 1931, que fundamenta a colorimetria, descreve a cor a partir de funções de correspondência cromática associadas à estimulação média dos cones do olho humano, sendo amplamente adotado em estudos científicos e aplicações industriais (Wyszecki; Stiles, 2000).

As coordenadas cromáticas xyY são derivadas do espaço CIE XYZ e permitem a separação entre cromaticidade e luminância do estímulo visual. Nesse sistema, os parâmetros x e y representam a cromaticidade da cor, independentemente da intensidade luminosa, enquanto o parâmetro Y está diretamente associado à luminância, relacionada ao brilho percebido pelo observador (CIE, 2019; Fairchild, 2013).

O espaço colorimétrico CIELAB ($L^*a^*b^*$) foi desenvolvido com o objetivo de fornecer uma representação aproximadamente perceptualmente uniforme da cor, de modo que diferenças geométricas entre pontos no espaço correspondam a diferenças visuais percebidas. Nesse sistema, L^* representa a luminosidade, variando do preto ao branco, enquanto a^* e b^* correspondem, respectivamente, aos eixos cromáticos verde-vermelho e azul-amarelo. O CIELAB é especialmente adequado para o cálculo da diferença total de cor (ΔE^*), largamente empregada na avaliação da estabilidade cromática e de processos de envelhecimento de materiais (Kolar; Strlič, 2005; CIE, 2019).

Para fins de visualização gráfica das cores obtidas, os parâmetros colorimétricos foram também convertidos para o espaço sRGB (standard Red Green Blue), um sistema aditivo

baseado na combinação das componentes vermelho, verde e azul, amplamente utilizado em dispositivos eletrônicos e plataformas digitais. A notação HEX (hexadecimal) representa numericamente os valores sRGB em formato hexadecimal, permitindo a reprodução visual direta da cor associada a cada amostra, facilitando a interpretação qualitativa dos resultados (Fairchild, 2013; Sharma, 2003).

Dessa forma, a utilização integrada dos sistemas xyY, CIELAB, sRGB e HEX possibilitou correlacionar os dados espectrais do UV-Vis com a percepção visual humana, além de fornecer representações quantitativas e gráficas complementares da evolução da cor das tintas ao longo do envelhecimento acelerado. (Cie, 2019; Kolar; Strlič, 2005).

4.5 Estimativa de Equivalência Temporal de Envelhecimento das Tintas

A estimativa da equivalência temporal entre o envelhecimento acelerado aplicado neste estudo e o envelhecimento natural em condições reais foi realizada com base em modelos empíricos e termocinéticos amplamente reportados na literatura, bem como em normas técnicas aplicáveis a materiais celulósicos, tintas e revestimentos. De acordo com estudos recentes, sob condições controladas de exposição à radiação ultravioleta, temperatura elevada e umidade relativa, admite-se que cada mês de envelhecimento acelerado corresponda aproximadamente a 1 a 1,3 ano de envelhecimento natural, permitindo associar os cinco meses avaliados neste trabalho a cerca de 5 a 6,5 anos de exposição em ambiente interno (Oancea *et al.*, 2023; Luo *et al.*, 2024).

Adicionalmente, para sistemas contendo TiO_2 , considerou-se a aplicação de modelos de aceleração termocinética baseados na equação de Arrhenius, incorporando um fator de intensificação associado à irradiância ultravioleta, conforme proposto por Michalski (2002). Esse modelo é particularmente relevante para sistemas que apresentam potencial atividade fotocatalítica, permitindo estimativas teóricas de envelhecimento de longo prazo sob condições de exposição contínua.

Os critérios adotados para essa estimativa metodológica estão em consonância com procedimentos descritos na norma ASTM G154-23 (2023), frequentemente empregada para operar aparelhos fluorescentes de lâmpadas ultravioleta (UV) para exposição de materiais. Ressalta-se que tais estimativas têm caráter comparativo e aproximado, sendo utilizadas neste trabalho como ferramenta metodológica para contextualizar temporalmente os resultados obtidos nas análises microestruturais, químicas e ópticas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção do trabalho são apresentados os resultados das caracterizações dos minerais e das tintas formuladas com caulim, talco, CaCO_3 , TiO_2 e gesso. A caracterização dos materiais foi detalhada por meio de suas propriedades físicas e químicas, abrangendo aspectos como composição, estrutura cristalina e morfologia. Os espectros obtidos por espectrometria UV-Vis fornecem informações sobre as bandas de reflectância e absorção específicas de cada material, permitindo uma análise comparativa e aprofundada de suas características ópticas.

5.1 Caracterização das Matérias Primas

O presente capítulo inicia-se com a apresentação dos resultados obtidos para as matérias-primas minerais em pó, previamente à formulação das tintas, de modo a estabelecer uma base comparativa para as análises subsequentes. As amostras foram caracterizadas quanto à distribuição granulométrica por difração a laser, à composição química e mineralógica por fluorescência de raios X (FRX) e difração de raios X (DRX), e ao comportamento óptico por espectrometria UV-Vis em reflectância difusa, com avaliação das curvas espectrais na região do ultravioleta e visível. Essa etapa permite correlacionar as propriedades intrínsecas dos minerais com o desempenho óptico observado nas tintas formuladas e envelhecidas.

5.1.1 Separação de amostras e ensaios

A Figura 30 apresenta a separação das amostras e organização para realização dos ensaios. Antes de proceder aos ensaios de espectrometria UV-Vis, foram analisadas as amostras naturais de Caulim, Talco, CaCO_3 , TiO_2 e Gesso. Visualmente, todas as amostras apresentam uma coloração predominantemente branca. Esta aparência é atribuída às propriedades ópticas dos materiais, que refletem a luz de maneira difusa, resultando em uma cor branca ou muito clara. A Figura 30 ilustra a homogeneidade e a coloração dessas amostras, confirmando sua adequação para os ensaios subsequentes.

Figura 30- Amostras para realização de ensaios



Fonte: próprio autor.

5.1.2 Análise de distribuição granulométrica dos pós

A distribuição do tamanho das partículas é um fator crucial que influencia significativamente a reatividade, a dispersibilidade e a aplicação industrial desses materiais. A utilização da técnica de espalhamento de luz é muito utilizada em função da simplicidade operacional, reprodutibilidade e por permitir a medição de partículas com tamanhos nanométricos até milimétricos (Rakesh *et al.*, 2025).

A análise granulométrica proporciona uma avaliação do tamanho e homogeneidade das partículas, aspectos que são determinantes para suas funcionalidades específicas em processos de fabricação de tintas e nas suas propriedades finais.

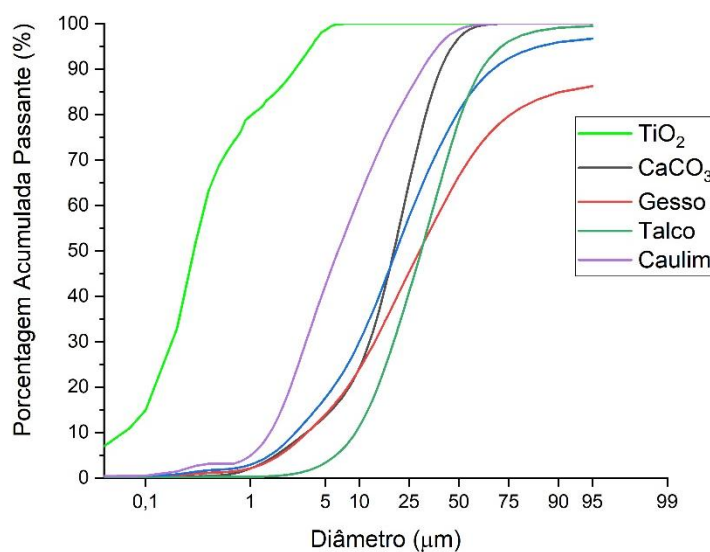
Portanto, para avaliar o tamanho das partículas das matérias-primas, foram realizadas as análises granulométricas pelo método de difratometria a laser e os resultados estão apresentados na Tabela 3 e Figura 31. A distribuição granulométrica dos materiais juntamente com os dados de percentis, revelou importantes diferenças na distribuição do tamanho das partículas, que são cruciais para suas aplicações em tintas para papel. A análise detalhada dos percentis D10, D50 e D90, bem como do diâmetro médio, fornece insights sobre como cada material pode contribuir para as propriedades óticas do papel, tanto em seu estado inicial quanto ao longo do seu envelhecimento (Molinari *et al.*, 2023).

Tabela 3- Resultados das análises granulométricas das matérias-primas, em termo dos diâmetros a 10%, 50%, 90% e diâmetro médio

Diâmetros (μm)	Amostras				
	TiO ₂	Caulim	Gesso	CaCO ₃	Talco
D. 10%	0,06	1,53	3,41	3,35	9,31
D. 50%	0,29	6,55	29,67	19,27	30,38
D. 90%	2,83	30,85	111,55	40,02	62,37
D. Médio	0,84	11,66	45,66	20,94	33,53

Fonte: próprio autor.

Figura 31- Distribuição granulométrica



Fonte: próprio autor.

O TiO₂ apresenta uma menor distribuição de tamanho, com a maior parte das partículas menores que 2,83 μm . O D10 de apenas 0,06 μm e um D50 de 0,29 μm mostram que este material tem partículas muito pequenas, o que pode maximizar a opacidade e a brancura das tintas utilizadas como coberturas. A finura das partículas é ideal para pigmentos, proporcionando excelente cobertura com menor quantidade de material. A estabilidade das propriedades óticas proporcionadas pelo TiO₂ pode ser essencial para minimizar as alterações decorrentes do envelhecimento do papel (Randrup, 1991).

O caulim apresenta uma distribuição granulométrica fina, com a maioria das partículas menores que 30,85 μm . A pequena granulometria ($D_{10} = 1,53 \mu\text{m}$) é vantajoso para a suavidade e a opacidade das tintas para papel. Partículas menores contribuem para uma superfície mais lisa e um acabamento uniforme, essenciais a alta qualidade de impressão e estética do papel. Além disso, o acréscimo da reatividade devido à alta área superficial específica pode influenciar positivamente a durabilidade das propriedades óticas do papel ao longo do tempo (Santos, 1992; Monte *et al.*, 2003).

O carbonato de cálcio possui uma distribuição granulométrica mais ampla, com partículas variando de muito finas a relativamente grandes ($D_{90} = 40,02 \mu\text{m}$). Essa variedade permite ajustar a opacidade e a brancura do papel, além de contribuir para a rigidez e a resistência mecânica do revestimento da tinta. Partículas mais grossas podem proporcionar durabilidade, enquanto as finas melhoram a suavidade. A diversidade granulométrica do CaCO_3 pode também influenciar a resistência às alterações óticas durante o envelhecimento do papel (El-Sherbiny *et al.*, 2013; Ninness *et al.*, 2003).

O gesso apresenta a distribuição mais ampla entre os materiais analisados, com um D_{90} de 111,55 μm . Com partículas tanto finas quanto grossas, pode ser benéfico para criar um equilíbrio entre opacidade e resistência mecânica nas tintas para papel. Partículas finas melhoram a suavidade e a qualidade da superfície, enquanto partículas maiores aumentam a durabilidade. Esta combinação pode influenciar a manutenção das propriedades óticas do papel ao longo do tempo (Eroglu e Usta, 2004).

O talco tem uma distribuição granulométrica que tende para partículas maiores ($D_{50} = 30,38 \mu\text{m}$). Partículas maiores ($D_{90} = 62,37 \mu\text{m}$) podem ser úteis para controlar o brilho da superfície, proporcionando um bom acabamento superficial. A suavidade do talco, juntamente com sua distribuição de partículas, é ideal para melhorar a resistência ao deslizamento e a sensação ao toque em papéis revestidos. Estas propriedades podem contribuir para a estabilidade das características óticas do papel ao longo do tempo, reduzindo a degradação visual devido ao envelhecimento (Camara, 2003).

A análise granulométrica é fundamental para a formulação de tintas para papel, pois cada material contribui de maneira diferente para as propriedades finais do produto. O caulim e o TiO_2 , com suas partículas finas, são essenciais para opacidade e suavidade, enquanto o carbonato de cálcio, o gesso e o talco, com suas distribuições granulométricas mais amplas, oferecem vantagens adicionais como resistência mecânica e controle de brilho. Compreender essas distribuições permite a otimização das tintas para alcançar um desempenho superior e um acabamento de papel que atenda às exigências do mercado. Além disso, a manutenção das

propriedades óticas do papel ao longo do tempo é um aspecto crítico. Logo a escolha adequada dos materiais de cobertura pode minimizar as alterações devido ao envelhecimento.

5.1.3 Análise da composição química semiquantitativa dos pós

Os resultados da análise química semiquantitativa das partículas dos materiais de caulim, TiO_2 , CaCO_3 , gesso e talco, realizada por fluorescência de raios X, estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4- Composição química semiquantitativa, em termos de óxidos, dos materiais utilizados

Composição química (%)	Materiais				
	TiO_2	Caulim	Talco	Gesso	CaCO_3
TiO_2	97,1	0,3	--	--	--
Al_2O_3	1,5	40,2	1,5	--	--
SiO_2	1,4	56,8	73,5	2,1	1,2
CaO	--	--	0,3	52,7	83,4
SO_3	--	--	--	41,2	0,1
P_2O_5	--	--	--	1,9	--
MgO	--	--	23,9	1,9	14,9
Fe_2O_3	--	0,9	0,8	0,2	0,4
K_2O	--	1,8	--	--	--

Fonte: próprio autor.

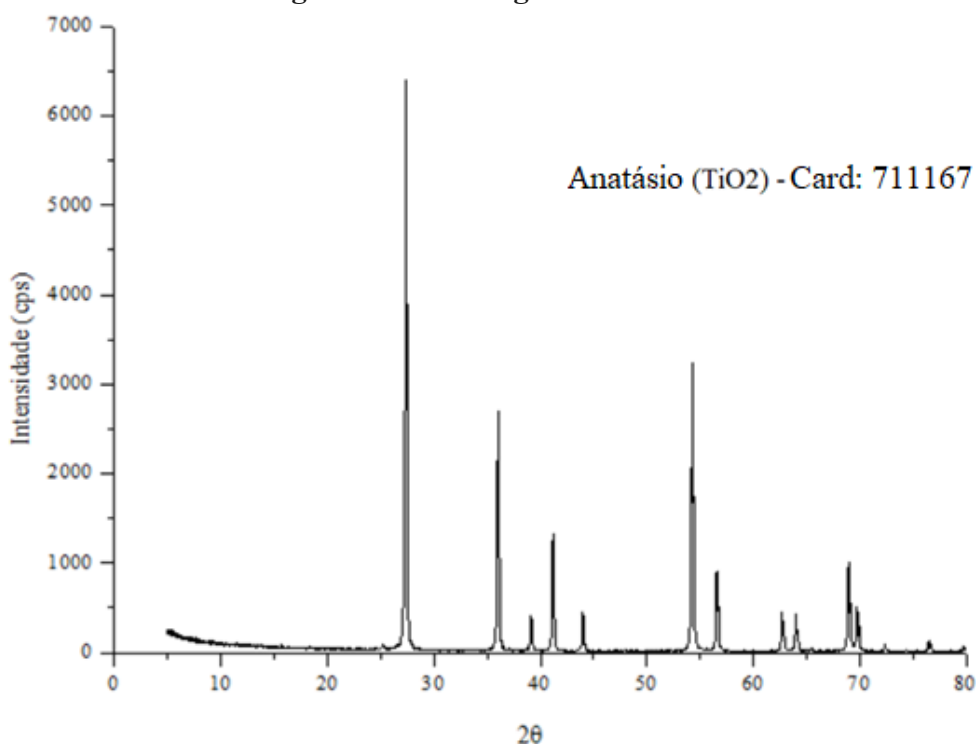
Os resultados de FRX das matérias-primas, revelaram composições químicas distintas que são cruciais para suas aplicações em tintas para papel. A alta pureza do TiO_2 (97,1%) foi comprovada onde os elementos Ti e O foram predominantes. Para a interpretação deste ensaio, é importante ressaltar que os dados obtidos são semiquantitativos (Ferretti, 2009). A elevada proporção de Al_2O_3 e SiO_2 no caulim (40,2% e 56,8%, respectivamente) é indicativas da

excelência das propriedades ópticas e de suavidade. O talco, com um elevado teor de SiO_2 (73,5%) e MgO (23,9%), contribui para a suavidade e resistência ao desgaste. O gesso, predominantemente composto por CaO (52,7%) e SO_3 (41,2%), melhora a opacidade e a resistência à umidade. Já o carbonato de cálcio (CaO a 83,4%) é um agente eficaz de brancura e opacidade. Esses dados são essenciais para ajustar a formulação das tintas, garantindo a otimização da brancura, opacidade e estabilidade do papel ao longo do tempo (Mao *et al.*, 2024).

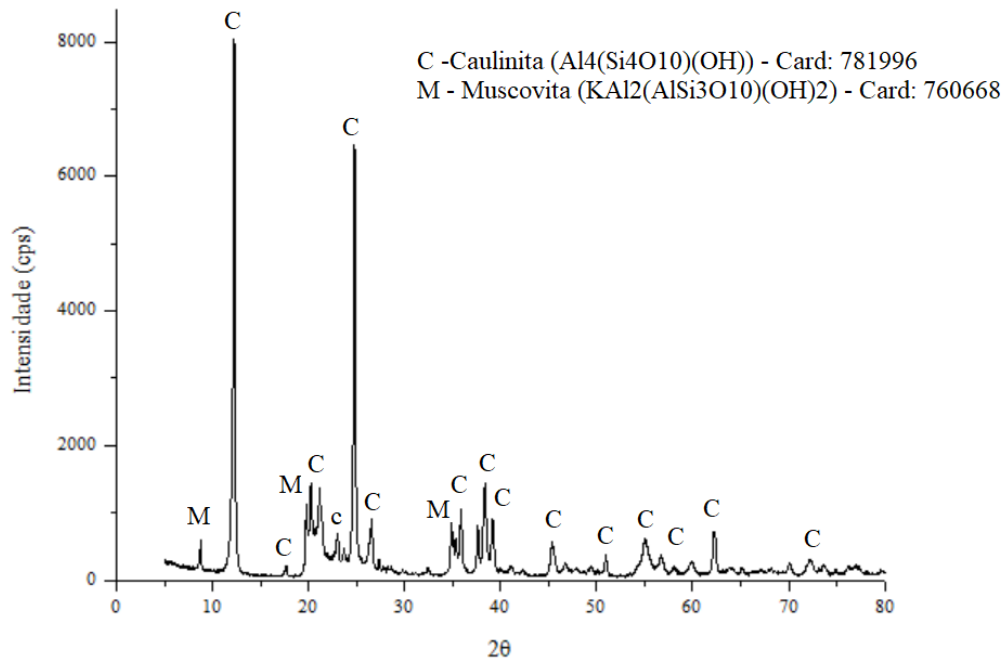
5.1.4 Análise das fases dos pós por difração de raios X (DRX)

As Figuras 32, 33, 34, 35 e 36 ilustram os padrões de difração obtidos para cada amostra, permitindo uma análise comparativa das suas estruturas cristalinas e confirmando a presença dos principais componentes identificados nas análises químicas semiquantitativas.

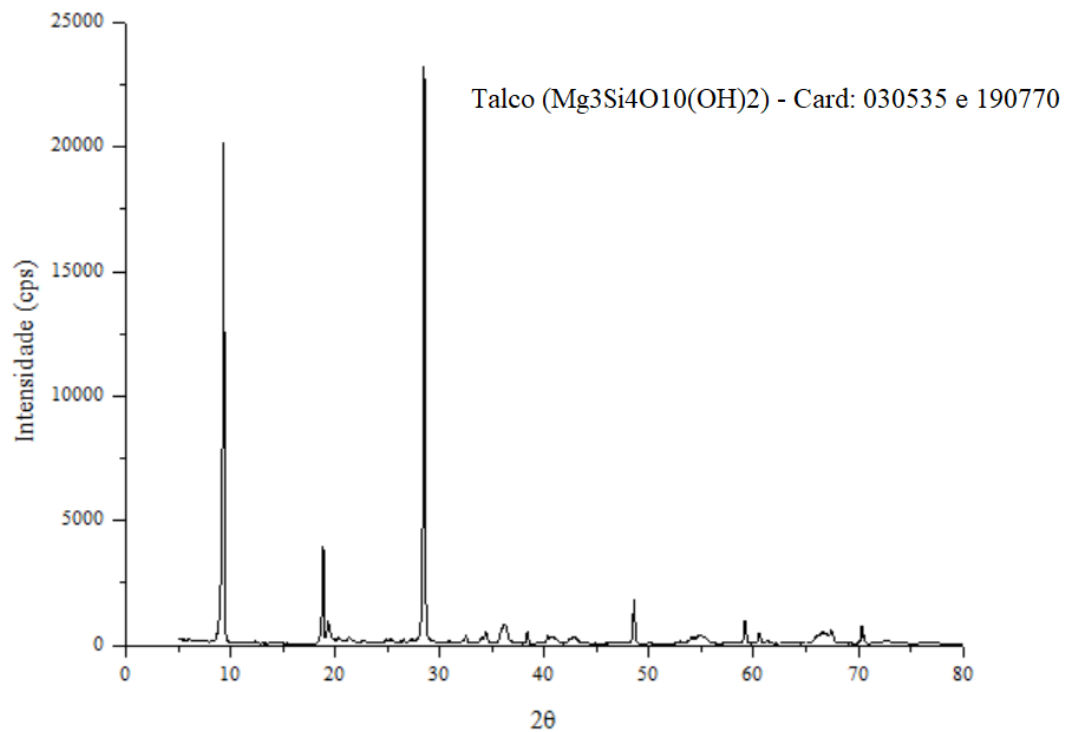
Figura 32- Difratoograma do TiO_2



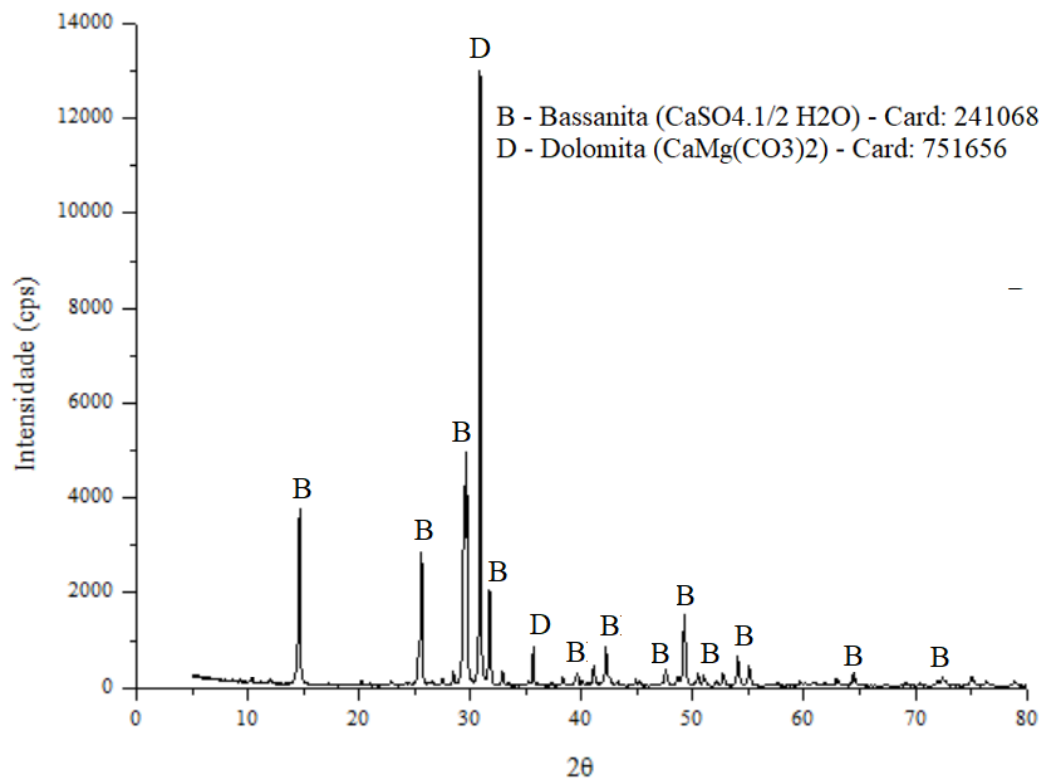
Fonte: próprio autor.

Figura 33- Difratoograma do caulim

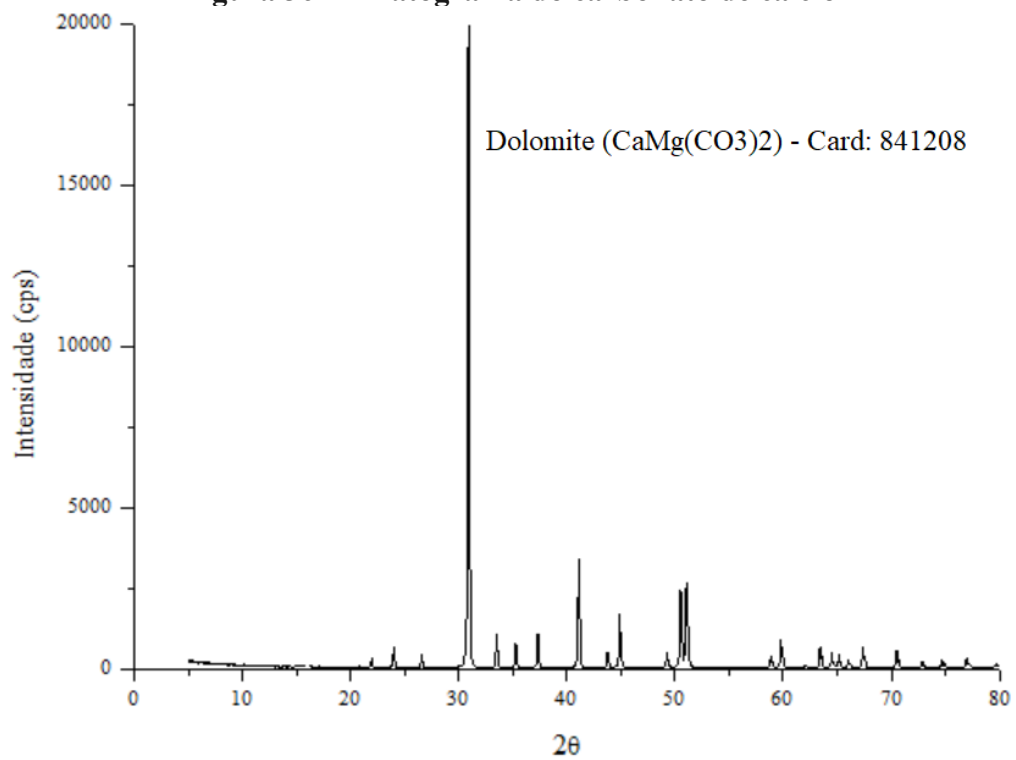
Fonte: próprio autor.

Figura 34- Difratoograma do talco

Fonte: próprio autor.

Figura 35- Difratoograma do gesso

Fonte: próprio autor.

Figura 36- Difratoograma do carbonato de cálcio

Fonte: próprio autor.

Os ensaios por difração se mostraram eficazes quando são requeridos, com elevada qualidade e confiabilidade são necessários. Além disso, é importante frisar sua eficácia na medida de partículas de diâmetros pequenos, o que faz com que o método seja quase específico para a faixa de tamanhos variando entre 0,1-2.000 μm (Papini, 2003; Limaverde *et al.*, 2013).

A Figura 32 evidencia que o drifratograma do TiO_2 exibe picos muito intensos, indicando a presença predominante da fase anatásio, conforme o cartão de referência 731232. O anatásio é uma das formas cristalinas do TiO_2 e é conhecido por sua alta estabilidade térmica e resistência a ácidos, sendo amplamente utilizado como pigmento branco em tintas e papéis devido à sua alta opacidade e índice de refração elevado (Shreve & Brink Jr., 1980; Eroglu & Usta, 2004).

No drifratograma do caulim, apresentado na Figura 33, observa-se a presença de picos intensos de caulinita ($\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$), conforme indicado pelo cartão de referência 781996, e muscovita ($\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$), conforme o cartão de referência 760668. A caulinita é o principal mineral do caulim, utilizado como carga e revestimento na indústria de papel devido à sua brancura, brilho e capacidade de melhorar a imprimibilidade. A muscovita pode aparecer como uma impureza e pode afetar as propriedades ópticas e mecânicas do papel (Santos, 1992; Monte *et al.*, 2003).

O drifratograma do talco, na Figura 34, apresenta picos característicos de talco ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), conforme os cartões de referência 030535 e 190770. O talco é conhecido por sua suavidade, escorregadia e propriedades de adsorção, sendo usado como agente de preenchimento e revestimento em papéis, melhorando a opacidade, o brilho e a sensação ao toque (Camara, 2003).

Na Figura 35 é possível observar que o drifratograma do carbonato de cálcio apresenta picos característicos de calcita (CaCO_3), confirmando a presença predominante desta fase. A calcita é conhecida por suas propriedades de brancura, alta opacidade e brilho, sendo amplamente utilizada na indústria de papel como carga e agente de revestimento para melhorar a qualidade de impressão e a estética do papel. A presença de calcita contribui para a redução da transparência do papel e melhora a sua suavidade e imprimibilidade (Monte *et al.*, 2003).

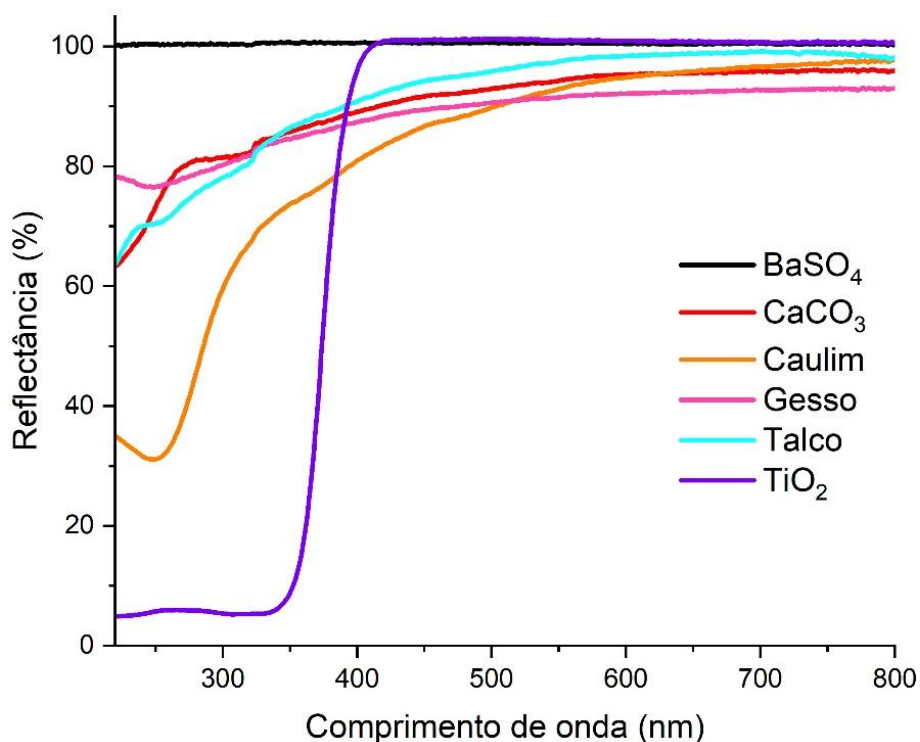
De acordo com a Figura 36, no drifratograma do gesso observa-se a presença predominante de gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), conforme os picos característicos desta fase. A gipsita é utilizada na indústria de papel para controlar a acidez e melhorar a textura do papel. Além disso, o gesso pode ser empregado para fornecer propriedades retardadoras de fogo e melhorar a rigidez e estabilidade dimensional do papel (Santos, 1992).

5.1.5 Análise por espectrometria UV-Vis dos pós

Os resultados da análise por Espectrometria UV-Vis estão apresentados na Figura 37. O objetivo destes ensaios foram analisar as propriedades ópticas dos materiais em estudo e determinar a reflectância desses materiais na faixa de comprimentos de onda de 200 a 800 nm (região do UV-visível).

No espectro do caulim, observa-se que ele apresente alta reflectância na região visível, o que justifica sua utilização como pigmento de preenchimento em papéis e tintas (Minolta, 1998; Pauler, s.d.). O TiO_2 tem altíssima refletância na região visível, por esse motivo é amplamente usado como pigmento branco em tintas, plásticos e papéis (Minolta, 1998). O CaCO_3 é altamente reflectante e é frequentemente utilizado como agente de branqueamento e opacificador (Shreve e Brink, 1980). Já as amostras de talco e gesso apresentam refletância moderada a alta na região visível, proporcionando uma superfície opaca e suave em revestimentos (Chauhan e Bhardwaj, 2013b; Singh e Middendorf, 2007).

Figura 37- Resultados de Espectrometria UV-VIS dos materiais analisados



Fonte: próprio autor.

O CaCO_3 apresenta uma reflectância elevada, começando em torno de 80% para comprimentos de onda mais curtos e aumentando gradualmente para cerca de 90% em

comprimentos de onda mais longos. Essa alta reflectância em uma ampla faixa de comprimentos de onda indica que o CaCO_3 é eficaz em melhorar a brancura e a opacidade do papel, sendo amplamente utilizado como um enchimento e um agente de revestimento na fabricação de papel (Shreve; Brink, 1980; Rudmin *et al.*, 2025).

O espectro de reflectância do caulim mostra uma reflectância inicial na região visível (400 nm) em torno de 80%, aumentando gradualmente até cerca de 85% com o aumento do comprimento de onda. Comparado ao CaCO_3 , o caulim tem uma reflectância inicial mais baixa, mas ainda assim oferece boas propriedades ópticas, sendo frequentemente usado como um enchimento e revestimento para melhorar a lisura e a opacidade do papel (Ragi *et al.*, 2024).

O gesso apresenta uma reflectância que se inicia em torno de 80%, atingindo valores próximos a 90% ao longo da região do visível. Embora não alcance os mesmos níveis de reflectância observados para o CaCO_3 ou o caulim na região de 800 nm, esse material pode ser empregado em aplicações em que, além de propriedades ópticas satisfatórias, são requeridas características mecânicas adicionais, tais como aumento da rigidez do revestimento, melhoria da resistência mecânica superficial, maior estabilidade dimensional e influência positiva no comportamento reológico da tinta, conforme reportado por Singh e Middendorf (2007).

O talco apresenta um comportamento de reflectância similar ao do gesso, começando em torno de 80% e aumentando até cerca de 90%. O talco é conhecido por suas propriedades de suavidade e capacidade de melhorar a impressão, além de adicionar opacidade ao papel (Chauhan & Bhardwaj, 2013b).

O TiO_2 tem uma curva de reflectância que se aproxima de 100% em comprimentos de onda mais longos, com uma elevação abrupta em torno de 300 nm. Isso demonstra que TiO_2 é um dos melhores pigmentos brancos disponíveis, oferecendo excelente opacidade e brancura, sendo altamente eficiente em refletir luz visível (Hu *et al.*, 2022).

5.2 Caracterização das Tintas

Os resultados e discussões das tintas formuladas, nas condições iniciais (0 mês) e após envelhecimento acelerado (5 meses) concentraram-se principalmente na avaliação do comportamento óptico por espectrometria UV-Vis em reflectância difusa, por se tratar do foco central deste estudo. As demais técnicas — FRX, DRX, MEV/EDS, FTIR e análise de espectros de cor — foram utilizadas de forma complementar, visando correlacionar as alterações ópticas observadas com as mudanças químicas, estruturais e morfológicas do sistema de tinta.

5.2.1 Análise da composição química semiquantitativa das tintas

Os resultados de composição química semiquantitativa das tintas com os materiais TiO₂, caulim, CaCO₃, gesso e talco, realizado por fluorescência de raios X, estão apresentados nas Tabelas 5, 6, 7, 8, e 9, respectivamente.

Tabela 5- Composição química semiquantitativa, em termos de óxidos, do TiO₂

Composição química (%)	Dióxido de titânio					
	Pó	Inicial	2 meses	3 meses	4 meses	5 meses
TiO ₂	97,1	99,3	99,4	99,4	98,4	99,5
Al ₂ O ₃	1,5	0,4	0,4	0,4	0,4	--
SiO ₂	1,4	--	--	--	0,4	--
Traço/outros	0	0,3	0,2	0,2	0,8	0,5

Fonte: próprio autor.

Tabela 6- Composição química semiquantitativa, em termos de óxidos, do Caulim

Composição química (%)	Caulim					
	Pó	Inicial	2 meses	3 meses	4 meses	5 meses
SiO ₂	56,8	62,0	56,5	56,3	56,9	56,0
Al ₂ O ₃	40,2	34,6	40,0	39,9	40,1	40,5
K ₂ O	1,8	0,2	1,8	1,7	1,8	1,8
Fe ₂ O ₃	0,9	0,1	1,0	0,9	0,9	1,0
Traço/outros	0,3	3,1	0,7	1,2	0,3	0,7

Fonte: próprio autor.

Tabela 7- Composição química semiquantitativa, em termos de óxidos, do CaCO₃

Composição química	CaCO3					
	(%)	Pó	Inicial	2 meses	3 meses	4 meses
CaO	83,3	81,4	82,3	84,2	84,2	83,9
MgO	14,8	16,4	14,3	13,9	14,0	14,1
SiO ₂	1,1	1,7	1,1	1,2	1,1	1,2
Fe ₂ O ₃	0,3	0,3	0,7	0,6	0,6	0,4
Traço/outros	0,5	0,2	1,6	0,1	0,1	0,4

Fonte: próprio autor.

Tabela 8- Composição química semiquantitativa, em termos de óxidos, do Gesso

Composição química	Gesso					
	(%)	Pó	Inicial	2 meses	3 meses	4 meses
CaO	52,7	50,9	54,8	54,6	57,6	56,7
SO ₃	41,2	41,7	38,7	38,9	37,8	38,6
SiO ₂	2,1	2,5	2,1	2,1	2,3	2,3
P ₂ O ₅	1,9	2,1	2,1	2,0	--	--
MgO	1,7	2,5	1,7	1,7	2,1	1,7
Fe ₂ O ₃	0,2	--	0,4	0,4	--	0,5
SrO	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2

Fonte: próprio autor.

Tabela 9- Composição química semiquantitativa, em termos de óxidos, do Talco

Composição química (%)	Talco					
	Pó	Inicial	2 meses	3 meses	4 meses	5 meses
SiO ₂	73,5	73,4	62,6	66,0	64,5	71,7
MgO	23,9	23,7	7,4	11,8	9,8	21,3
Al ₂ O ₃	1,5	1,4	28,0	20,3	23,8	6,2
Fe ₂ O ₃	0,7	0,7	0,8	0,8	0,9	0,8
CaO	0,3	0,4	0,1	0,2	0,2	--
Traço/outros	0,1	0,4	1,1	0,9	0,8	0,0

Fonte: próprio autor.

De modo geral, os resultados indicam que os minerais analisados apresentam elevada estabilidade química, sendo as variações observadas predominantemente atribuídas a efeitos de matriz, redistribuição física das partículas e interferências analíticas inerentes a sistemas orgânico-minerais (Jenkins; Gould; Gedcke, 1995).

No caso do TiO₂, conforme observado na Tabela 5, os resultados de FRX evidenciam elevado grau de pureza do pigmento em pó, com predominância de TiO₂ e teores residuais de Al₂O₃ e SiO₂. Nas tintas formuladas, tanto na condição inicial quanto após cinco meses de envelhecimento, observa-se manutenção do elevado teor de TiO₂ (>99 %), com pequena quantidade de óxidos como P₂O₅, K₂O, ZrO₂, NbO e SO₃. Essas variações não indicam transformação química do pigmento, mas refletem a contribuição de aditivos da formulação e possíveis contaminantes-traço, comportamento amplamente descrito em análises de FRX aplicadas a revestimentos contendo TiO₂ disperso em matrizes orgânicas (Mao *et al.*, 2024).

Como indicado na Tabela 6 para o caulim, os resultados confirmam composição típica de aluminossilicato, com predominância de SiO₂ e Al₂O₃ em proporções compatíveis com a caulinita. Ao longo do envelhecimento, as variações observadas nos teores desses óxidos, bem como de impurezas como K₂O, Fe₂O₃ e BaO, são pequenas e não sistemáticas. Tal comportamento é consistente com a elevada estabilidade química do caulim e com a baixa

reatividade de suas fases cristalinas, sendo as flutuações atribuídas principalmente a heterogeneidades do filme de tinta e aos efeitos de diluição analítica (Saikia *et al.*, 2013).

O carbonato de cálcio apresentou resultados de FRX caracterizados pela dominância de CaO e MgO, coerentes com a presença de calcita e, em alguns casos, dolomita, conforme análise da Tabela 7. Nas tintas formuladas, observa-se variação mais acentuada nos teores relativos de CaO e MgO ao longo do envelhecimento, especialmente nos estágios iniciais. Essas alterações são interpretadas como resultado da redistribuição física das partículas, influência do ligante orgânico e possível dissolução superficial limitada sob condições de alta umidade, sem evidências de transformação química significativa do mineral (Deer; Howie; Zussman, 2013).

No caso do gesso, é mostrado na Tabela 8 que a FRX evidencia composição dominada por CaO e SO₃, compatível com sulfato de cálcio. As variações observadas ao longo do envelhecimento, incluindo flutuações nos teores de CaO, SO₃ e MgO, refletem a sensibilidade do sistema a trocas higroscópicas e reorganização estrutural superficial, fenômenos já descritos para sulfatos de cálcio expostos a ciclos de temperatura e umidade elevados. Ainda assim, não se observam indícios de decomposição química ou incorporação progressiva de contaminantes (Singh; Middendorf, 2007).

O talco apresentou o comportamento mais estável entre os minerais analisados. Os resultados de FRX do pó e das tintas formuladas confirmam a predominância de SiO₂ e MgO, com baixos teores de Al₂O₃ e Fe₂O₃ associados a substituições isomórficas naturais. Como apresentado na Tabela 9, as variações composicionais observadas durante o envelhecimento são atribuídas a efeitos de matriz e redistribuição física das partículas lamelares na tinta, não indicando processos de degradação química. Esse resultado está de acordo com a reconhecida inércia química do talco e sua ampla utilização como carga funcional estável em sistemas poliméricos e revestimentos (Dzulkaflı *et al.*, 2017).

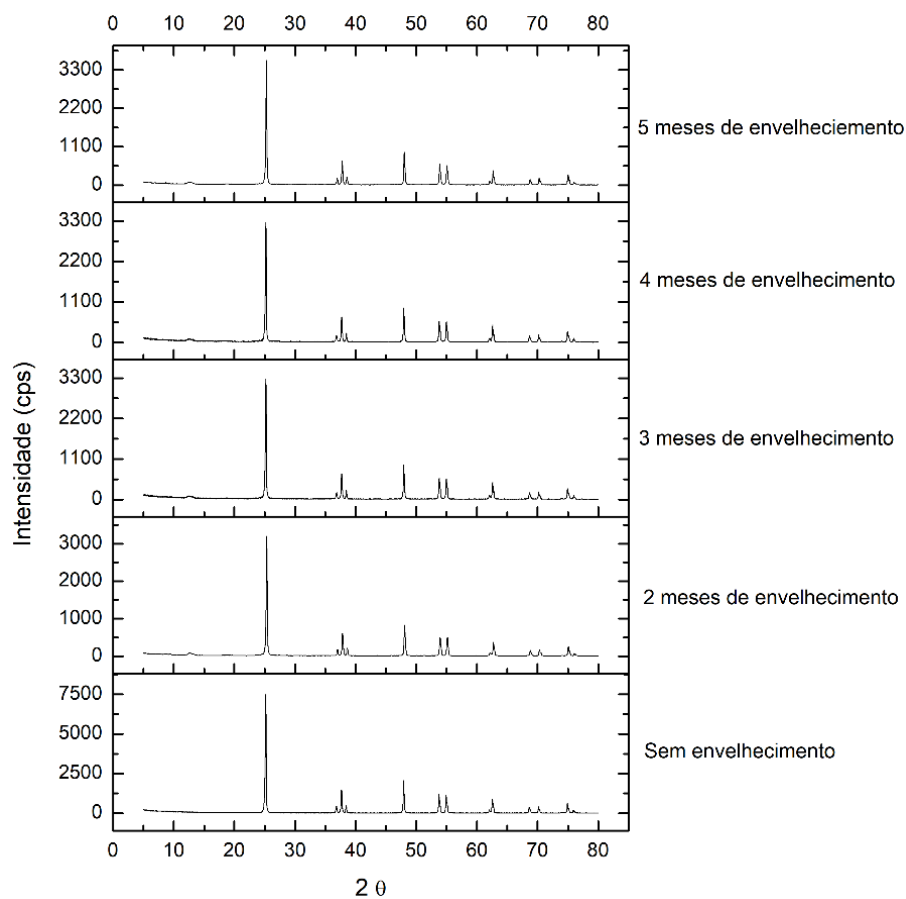
5.2.2 Análise das fases cristalinas das tintas formuladas após envelhecimento acelerado

Com o objetivo de verificar as alterações ocorridas durante o processo de envelhecimento, foi realizada a caracterização por difração de raios X para as tintas sem envelhecimento e após o envelhecimento de 2, 3, 4 e 5 meses, para os minerais utilizados na sua produção.

As Figuras 38, 39, 40, 41 e 42 ilustram as alterações que podem ocorrer na estrutura cristalina durante o envelhecimento das tintas produzidas com TiO₂, carbonato de cálcio, gesso, caulim e talco, respectivamente. Os resultados mostraram que não ocorreram alterações nas

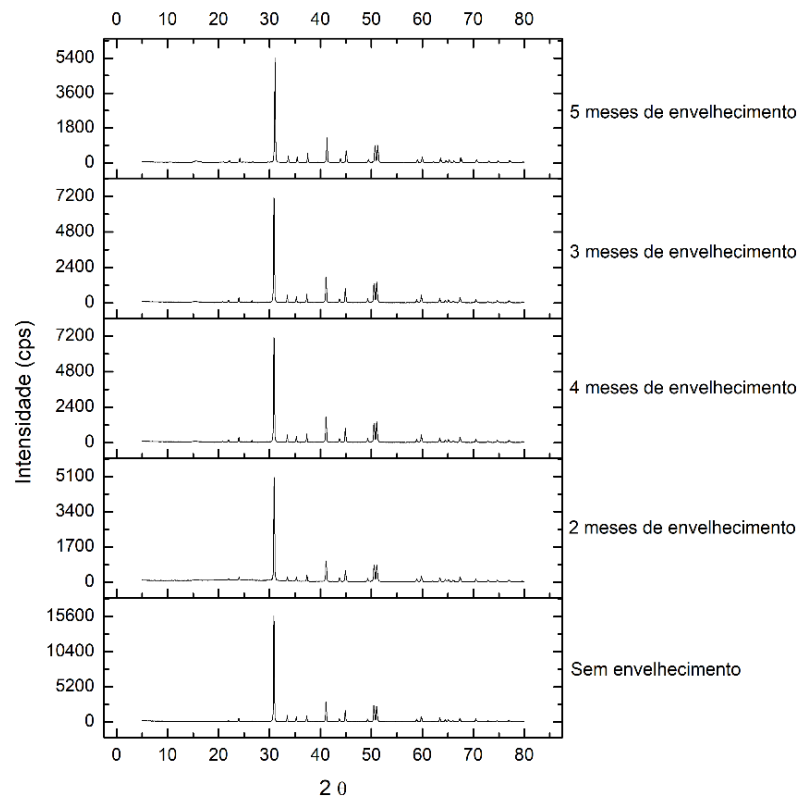
posições dos picos e nas fases cristalinas presentes das tintas, ou seja, apresentaram as mesmas fases cristalinas dos minerais em pó, conforme descritas no item 5.1.4 (Análise das fases cristalinas dos pós).

Figura 38 - Difrátograma para as tintas produzidas a base de dióxido de titânio



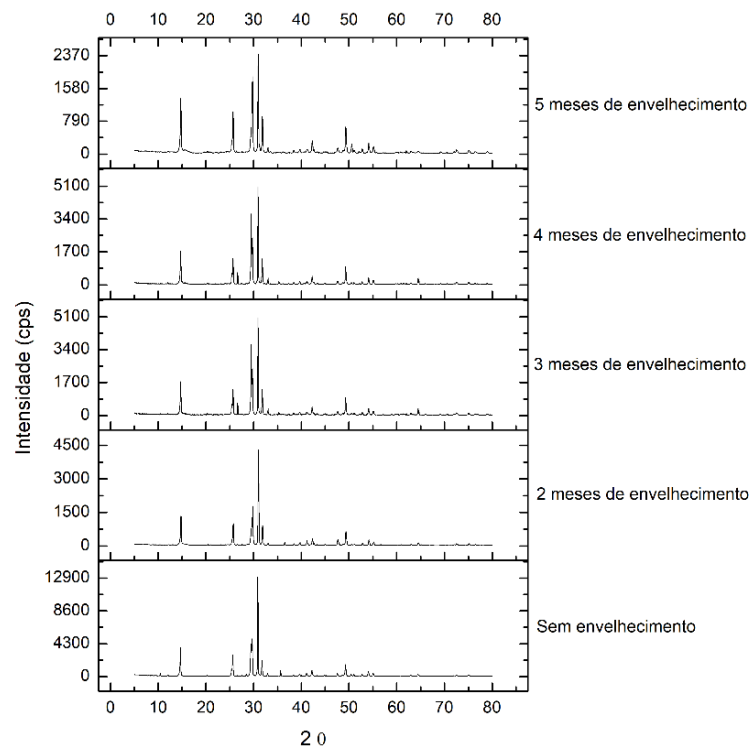
Fonte: próprio autor.

Figura 39 - Difratoograma para as tintas produzidas a base de carbonato de cálcio



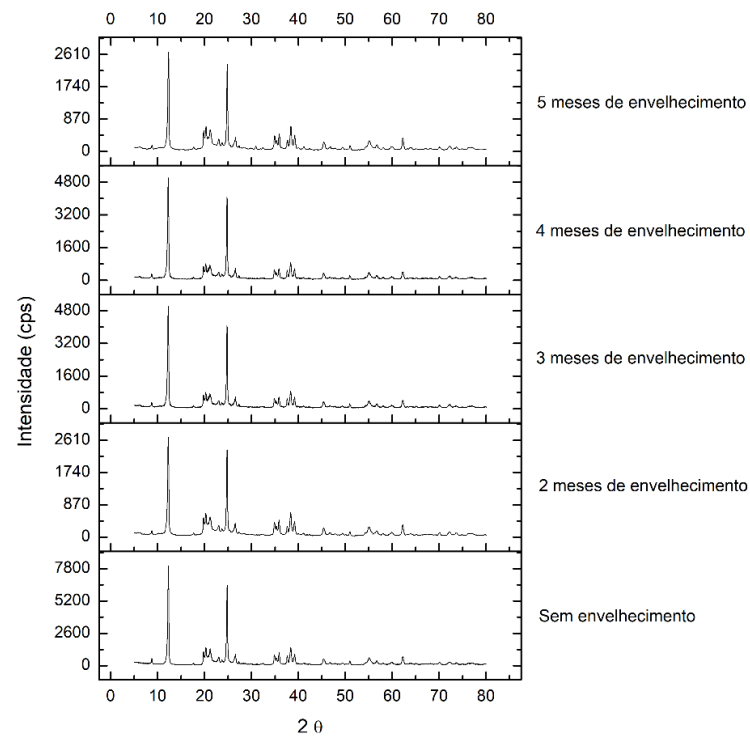
Fonte: próprio autor.

Figura 40 - Difratoograma para as tintas produzidas a base de gesso



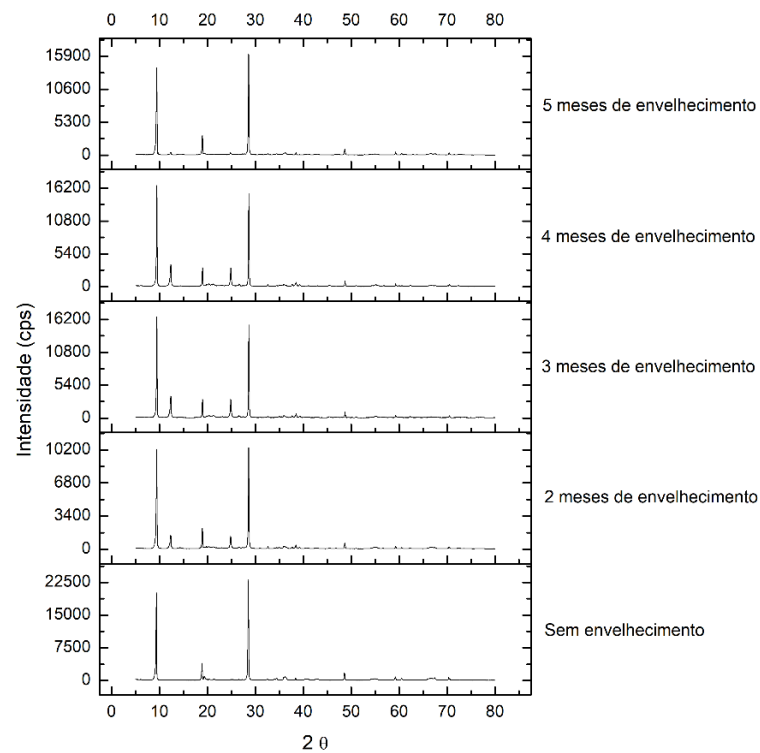
Fonte: próprio autor.

Figura 41 - Difratoograma para as tintas produzidas a base de caulim



Fonte: próprio autor.

Figura 42 - Difratoograma para as tintas produzidas a base de talco



Fonte: próprio autor.

Entretanto, pode-se observar (Figuras 38, 39, 40, 41 e 42) uma alteração significativa na intensidade do pico de primeira ordem de difração para todos os minerais utilizados na fabricação das tintas. Verificou-se uma redução de aproximadamente 40% a 50% na intensidade dos picos ao comparar a tinta sem envelhecimento com as amostras submetidas a 2, 3, 4 e 5 meses de envelhecimento. Essa variação na intensidade pode estar associada a modificações no fator de estrutura, envolvendo mudanças nas posições atômicas, nos fatores de temperatura isotrópicos ou anisotrópicos e no número de ocupação dos sítios cristalográficos, bem como a alterações na orientação preferencial de crescimento dos cristalitos (Delhez, 1996; Úngar, 2001).

Os resultados de tamanho dos cristalitos foram obtidos através da equação de Scherrer expressa pela Equação 3 (Jenkins; Snyder, 1996), com os valores médios sendo calculados em função dos 5 picos de maiores intensidades de difração.

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3)$$

onde: D = tamanho médio dos domínios ordenados (cristalinos), que pode ser menor ou igual ao tamanho médio do grão;

K = fator de forma adimensional, com valor próximo da unidade, dependendo da morfologia do cristalito; usualmente adota-se $K \approx 0,9$ para partículas aproximadamente esféricas;

λ = comprimento de onda da radiação de raios X utilizada na análise;

β = alargamento do pico à meia altura (FWHM), corrigido do alargamento instrumental e expresso em radianos;

θ = ângulo de Bragg correspondente ao pico de difração analisado.

Pode-se observar que ocorreu diminuição mais acentuada no tamanho médio dos cristalitos após 2 meses de envelhecimento para todas as tintas. Outro fator importante que pode ser analisado através da difração de raios X é o que ocorre com tamanho de cristalito durante o processo de envelhecimento, como mostra a Tabela 10.

Tabela 10- Tamanho de cristalitos calculados utilizando a equação de Scherrer

Minerais	Sem env*.	2 meses de env*.	3 meses de env*.	4 meses de env*.	5 meses de env*.
TiO ₂	47,5 nm	45 nm	43 nm	42,6 nm	42,6 nm
Caulim	35 nm	29,8 nm	29 nm	29,6 nm	29,6 nm
Gesso	57,4 nm	51 nm	51 nm	51 nm	50,2 nm
Talco	51,5 nm	45,8 nm	44,9 nm	44,9 nm	44 nm
CaCO ₃	50,5 nm	47,2 nm	47 nm	47 nm	47 nm

env*. = envelhecimento

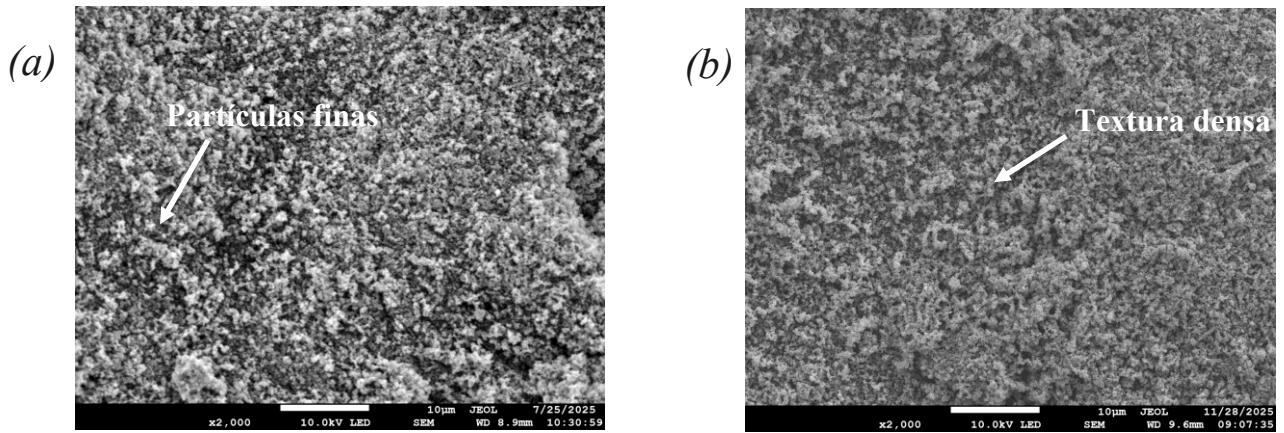
Fonte: próprio autor.

O envelhecimento de tintas de origem mineral apresenta uma relação inversa com a intensidade dos picos cristalinos observados por DRX. A exposição a agentes ambientais promove alterações químicas e diminuição da cristalinidade, o que compromete a organização estrutural dos materiais. Processos como oxidação, hidrólise e incidência de radiação UV favorecem a desidratação ou a decomposição dos minerais, refletindo-se na redução da intensidade dos picos de DRX (Pereira, 2018), associada ao refinamento dos cristalitos (diminuição do tamanho de cristalito) (Delhez, 1996; Úngar, 2001), o que pode ser observado na Tabela 10.

5.2.3 Microscopia eletrônica de varredura das tintas - iniciais e após cinco meses de envelhecimento

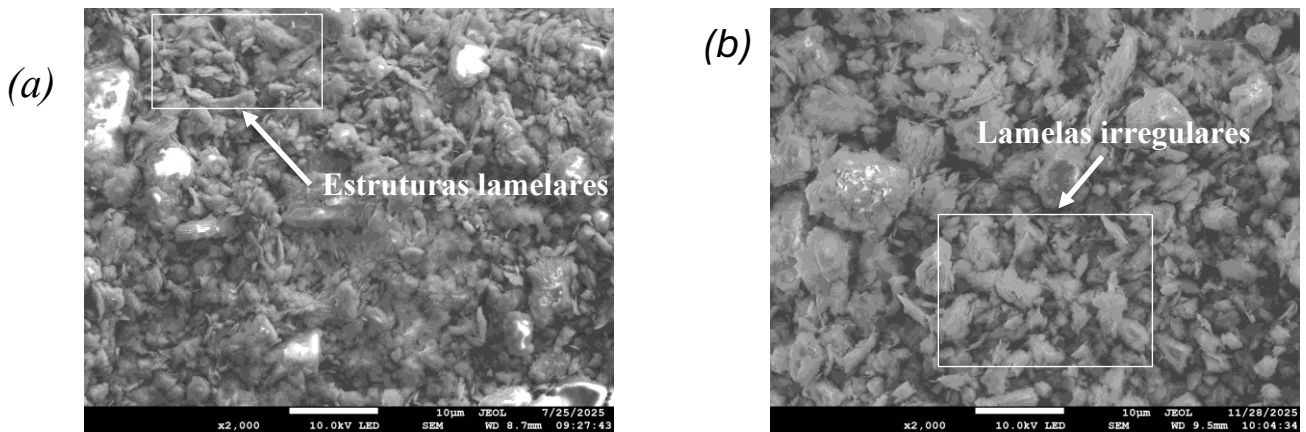
As análises morfológicas por microscopia eletrônica de varredura foram realizadas por imagens com ampliação de 2000 vezes. Foram observadas diferenças das morfologias entre as amostras, conforme destacado nas Figuras 43, 44, 45, 46 e 47.

Figura 43- Microestrutura do dióxido de titânio ampliada 2000x: (a) tinta inicial; (b) envelhecimento após cinco meses



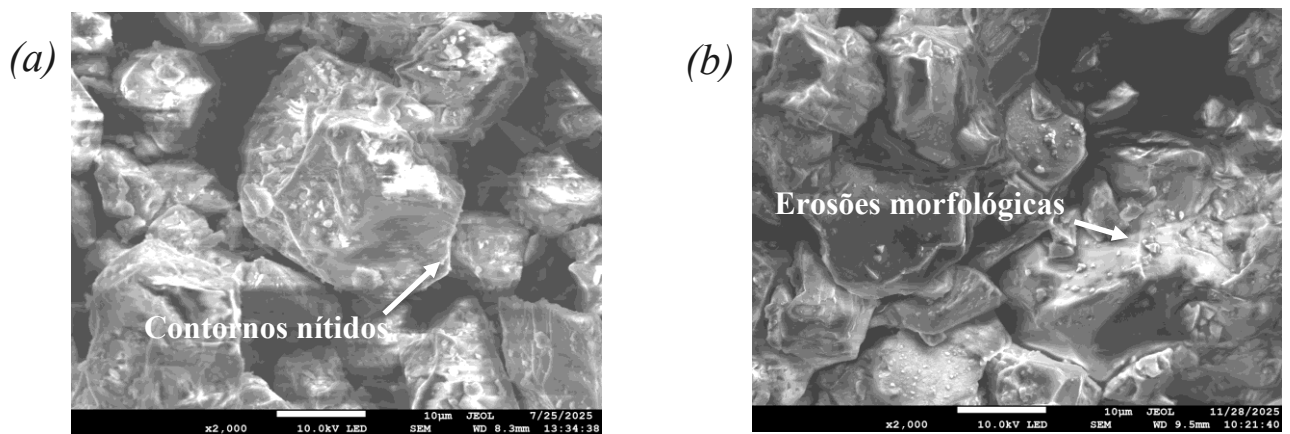
Fonte: próprio autor.

Figura 44- Microestrutura do caulim ampliada 2000x: (a) tinta inicial; (b) envelhecimento após cinco meses



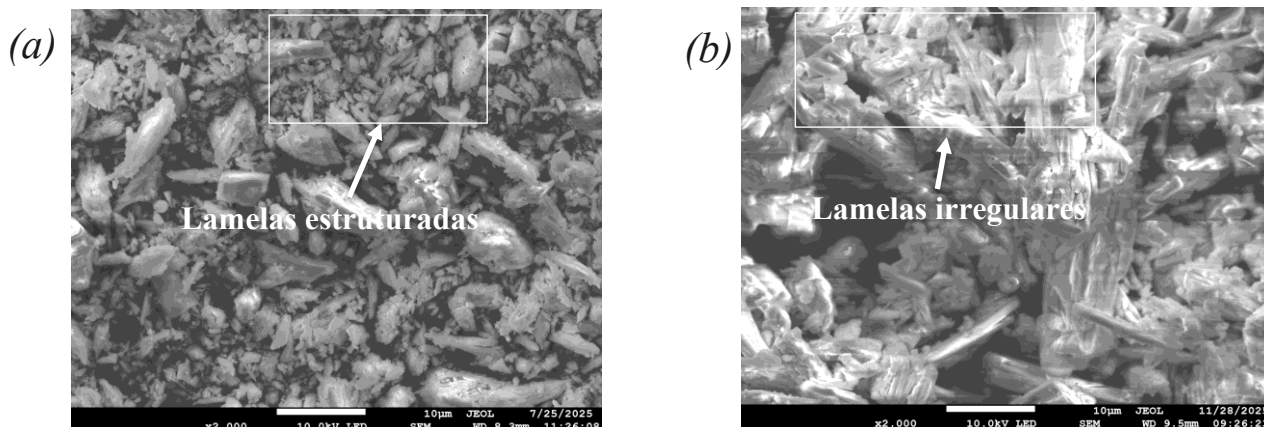
Fonte: próprio autor.

Figura 45- Microestrutura do CaCO_3 ampliada 2000x: (a) tinta inicial; (b) envelhecimento após cinco meses



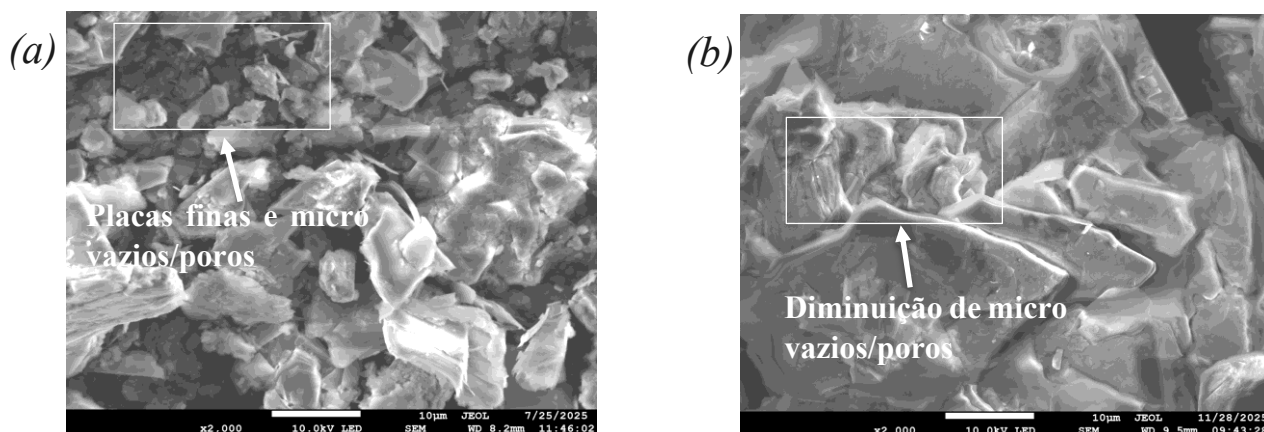
Fonte: próprio autor.

Figura 46- Microestrutura do gesso ampliada 2000x: (a) tinta inicial; (b) envelhecimento após cinco meses



Fonte: próprio autor.

Figura 47- Microestrutura do talco ampliada 2000x: (a) tinta inicial; (b) envelhecimento após cinco meses



Fonte: próprio autor.

Embora o envelhecimento acelerado tenha sido conduzido com avaliações periódicas ao longo do tempo, optou-se por apresentar os resultados de microscopia eletrônica de varredura (MEV) apenas para as amostras no estado inicial e após cinco meses de exposição. Essa decisão baseou-se no caráter da técnica, que possui natureza essencialmente qualitativa e é especialmente indicada para a identificação de alterações microestruturais mais pronunciadas.

As Figuras 43 a-b, evidenciam alterações estruturais significativas na tinta formulada com TiO_2 após cinco meses de envelhecimento acelerado. As diferenças tornam-se ainda mais evidentes. Inicialmente (Figura 43a), observa-se uma rede complexa de partículas finas, preservadas e bem individualizadas. Após 5 meses (Figura 43b), a superfície mostra aglomeração intensa, formação de clusters compactos e textura mais densa, sugerindo perda de partículas menores ou sua fusão com fragmentos da matriz degradada. A literatura aponta que esse tipo de transformação microestrutural está associado à retração do filme, saturação de

grupos oxidados e rearranjo superficial induzido por radiação UV e variações termoambientais (Oancea *et al.*, 2023; Luo *et al.*, 2024). O resultado indica avanço significativo da erosão morfológica, com impacto potencial em propriedades ópticas e mecânicas.

Para o caulim conforme visto na Figura 44, a amostra inicial exhibe estruturas lamelares bem definidas, com placas sobrepostas e pequena quantidade de debris particulados entre as lamelas. Esse padrão é típico da morfologia pseudo-hexagonal do caulim natural (Cortés *et al.*, 2024). Após cinco meses, observa-se uma mudança expressiva: as lamelas tornam-se mais irregulares, quebradiças e parcialmente erodidas, com presença de partículas finas desprendidas e locais de colapso estrutural. A macrodegradação observada sugere ruptura de ligações fracas entre as lamelas e consequente pulverização superficial, fenômeno amplamente relatado em cerâmicos aluminosilicatos submetidos a envelhecimento acelerado (Oancea *et al.*, 2023; Luo *et al.*, 2024). Embora a estrutura fundamental do mineral permaneça, há clara redução da integridade lamelar, reforçando que o envelhecimento provocou desgaste microscópico considerável.

Na Figura 45, como pode ser visto para as tintas formuladas de CaCO_3 , as diferenças tornam-se mais evidentes. Inicialmente, as partículas apresentam contornos nítidos e microaglomerados compactos, compatíveis com carbonato de cálcio de origem sedimentar ou precipitado. Entretanto, após o envelhecimento acelerado, verifica-se intensa microfragmentação, aparecimento de bordas serrilhadas e porções parcialmente erodidas. Essa morfologia degradada é coerente com mudanças microestruturais induzidas por condições ambientais críticas, que promovem perda de coesão entre partículas minerais e favorecem a ruptura de agregados, conforme observado em estudos recentes envolvendo sistemas contendo CaCO_3 (Zhevtun *et al.*, 2024). A preservação do formato geral das partículas confirma a estabilidade mineralógica do CaCO_3 , mas evidencia mudanças expressivas no grau de coesão entre partículas.

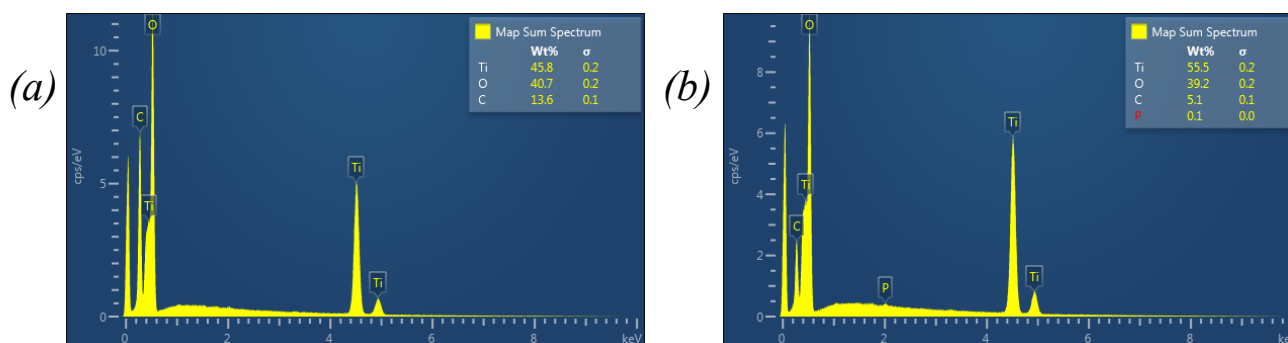
De acordo com a Figura 46, o gesso inicial demonstra uma morfologia cristalina mais definida, formada por lamelas e placas bem estruturadas. Após 5 meses, observa-se uma transformação marcante, em que as lamelas se tornam quebradiças, com bordas altamente irregulares e evidente pulverização superficial, como pode ser visto na Figura 4b. A presença de microcristais reorganizados e partículas destacadas indica macro degradação avançada, típica de gesso submetido a variações ambientais prolongadas. Esse comportamento está alinhado ao descrito por Bumanis *et al.*, 2020, que relatam a instabilidade morfológica do gesso em ambientes sujeitos a pequenas oscilações térmicas e higrométricas. A superfície perde progressivamente sua coesão, transicionando para um estado mais particulado e fraturado.

O talco inicial mostra com nitidez a estrutura foliada, flexível e altamente anisotrópica, com placas extremamente finas e contornos irregulares, conforme apresentado na Figura 47. Após cinco meses de envelhecimento, essas lamelas passam a apresentar aderência mais pronunciada e formação de microaglomerados densos, comportamento coerente com processos de reorganização física descritos para minerais lamelares submetidos a estresses ambientais mínimos (Hou *et al.*, 2024). Além disso, nota-se uma redução discreta de microvazios e poros, indicando leve compactação superficial sem evidências de degradação química — condição compatível com a alta estabilidade cristalina característica de silicatos lamelares sob variações moderadas de processamento e ambiente (Mokhtar *et al.*, 2020). Assim, o envelhecimento provoca essencialmente reorganização morfológica, mas não altera a estrutura cristalina fundamental do talco.

5.2.4 Espectroscopia por dispersão de energia das tintas - formulação inicial e após cinco meses de envelhecimento

A análise por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS), realizada diretamente sobre a tinta formulada à base de TiO_2 no estado inicial (0 mês) e após cinco meses de envelhecimento acelerado (Figura 48), evidenciou que a composição elementar do sistema é dominada essencialmente por titânio e oxigênio em ambas as condições analisadas. Os espectros obtidos são típicos de um pigmento inorgânico estável, sem o surgimento de novos elementos após o envelhecimento, indicando ausência de contaminações externas e preservação da fase mineral do TiO_2 mesmo sob condições severas de radiação UV, temperatura elevada e alta umidade relativa. As proporções relativas de Ti e O mantiveram-se dentro das variações esperadas para a incerteza instrumental da técnica, confirmando que o envelhecimento não promoveu volatilização, lixiviação ou transformação elementar do pigmento, comportamento coerente com a elevada estabilidade química e térmica do TiO_2 amplamente reportada para aplicações em tintas e revestimentos (Feller, 1994; Allen, 2010).

Figura 48– Composição elemental da tinta formulada com dióxido de titânio determinada por EDS: (a) estado inicial (0 mês); (b) após cinco meses de envelhecimento acelerado em câmara

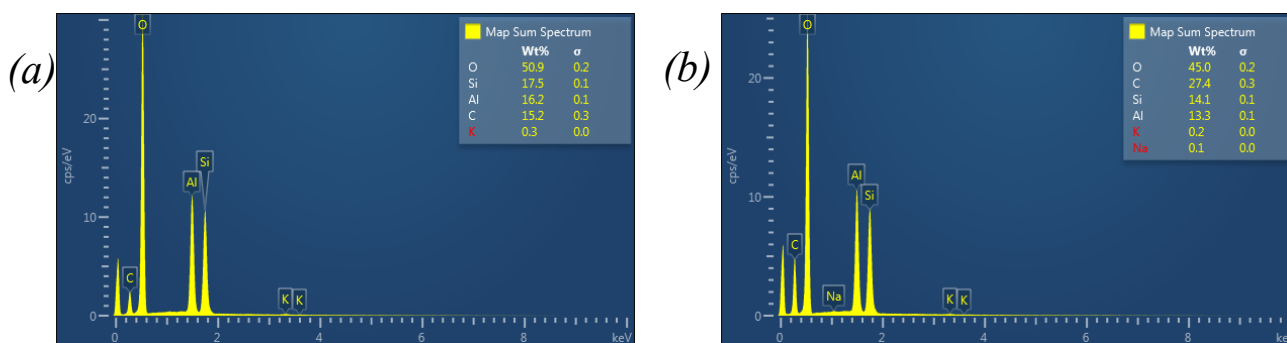


Fonte: próprio autor.

As variações observadas nos teores relativos de carbono estão associadas exclusivamente à matriz orgânica da tinta, uma vez que o EDS foi realizado diretamente sobre o filme seco da formulação, sem substrato. A discreta redução relativa de C após cinco meses de envelhecimento é compatível com processos de oxidação e degradação fotoquímica do ligante, potencializados pela atividade fotocatalítica do TiO_2 sob radiação UV, fenômeno amplamente descrito na literatura, especialmente para sistemas contendo anatásio (Saunders, 2002). Esses resultados indicam que as alterações ópticas e químicas observadas por MEV e FTIR estão relacionadas predominantemente à degradação da matriz orgânica e à reatividade superficial do pigmento, e não a mudanças na composição elemental do TiO_2 , que permaneceu quimicamente estável ao longo do envelhecimento acelerado (Kolar; Strlič, 2005; Szczepanik, 2017).

A Figura 49 evidencia a presença predominante dos elementos Si, Al e O, característicos da estrutura cristalina da caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), confirmando a correta incorporação do mineral à matriz da pintura. Também são observados sinais de C, associado ao ligante orgânico da formulação, além de pequenas contribuições de Na, Mg e K, atribuídas a impurezas naturais do caulim ou a aditivos da formulação, em consonância com a literatura mineralógica e tecnológica (Murray, 2007; Szczepanik, 2017).

Figura 49 – Composição elemental da tinta formulada com caulim determinada por EDS: (a) estado inicial (0 mês); (b) após cinco meses de envelhecimento acelerado em câmara

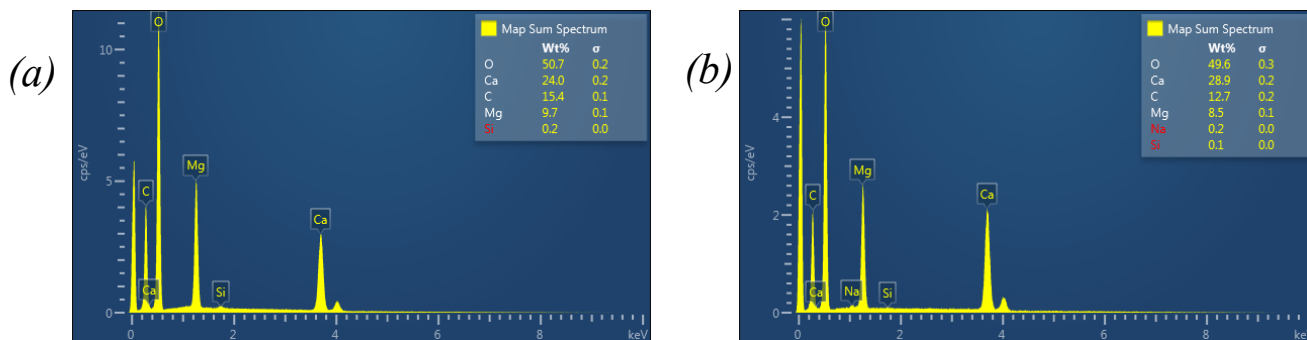


Fonte: próprio autor.

Após cinco meses de envelhecimento acelerado em câmara climática, o espectro EDS mantém o mesmo conjunto de elementos majoritários, indicando elevada estabilidade química do caulim sob as condições impostas de radiação UV, temperatura e umidade. Observa-se que houve um aumento no teor superficial de carbono após o envelhecimento, atribuída à degradação parcial do ligante orgânico por processos de foto-oxidação e hidrólise, fenômeno amplamente descrito para sistemas pigmentados submetidos a envelhecimento térmico e fotoquímico (Feller, 1994; Allen; Edge, 1992). A manutenção das proporções de Si e Al confirma que o caulim atua como carga mineral quimicamente inerte, não induzindo transformações elementares ou estruturais na tinta, diferentemente de pigmentos fotocatalíticos como o TiO_2 . Assim, as alterações ópticas e morfológicas observadas ao longo do envelhecimento estão associadas predominantemente à degradação da matriz orgânica, e não ao comportamento químico do mineral (Kolar; Strlič, 2005).

Os espectros de EDS da tinta formulada com carbonato de cálcio, apresentada na Figura 50, identifica a ocorrência dos elementos cálcio, carbono e oxigênio, característicos da fase mineral CaCO_3 incorporada à matriz polimérica da tinta. A elevada intensidade dos picos de cálcio confirma a alta pureza do pigmento mineral, enquanto os sinais de carbono e oxigênio estão associados tanto à estrutura carbonatada quanto aos constituintes orgânicos do ligante e dos aditivos da formulação. Elementos em menores proporções, como Na e Si, são atribuídos a impurezas naturais da carga mineral ou à presença de aditivos tecnológicos, em concordância com estudos sobre formulações de revestimentos minerais para papel (Smook, 2002; Hubbe; Gill, 2016).

Figura 50 – Composição elementar da tinta formulada com CaCO_3 determinada por EDS: (a) estado inicial (0 mês); (b) após cinco meses de envelhecimento acelerado em câmara

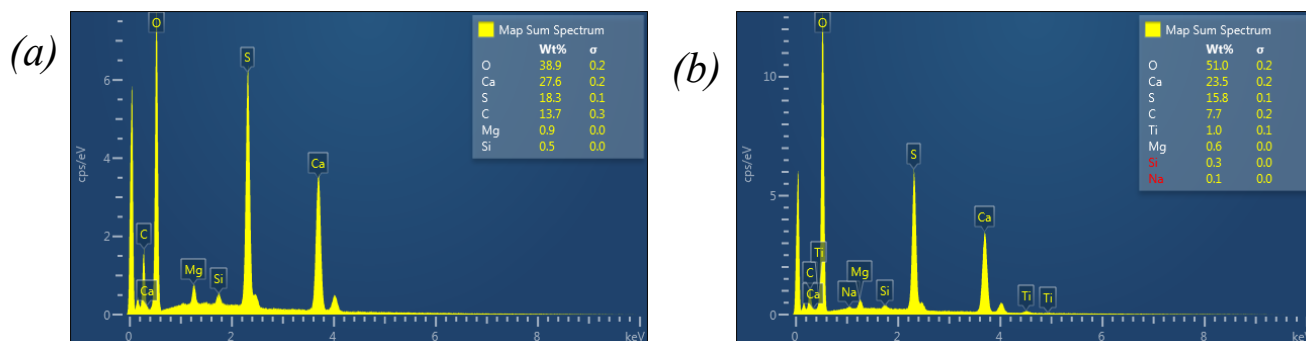


Fonte: próprio autor.

Após cinco meses de envelhecimento acelerado em câmara climática, o espectro de EDS não apresenta alterações qualitativas relevantes na composição elementar da tinta, mantendo Ca, C e O como constituintes majoritários. Observam-se apenas variações discretas nas intensidades relativas de carbono e oxigênio, associadas principalmente à degradação parcial da matriz orgânica por processos de oxidação induzidos por radiação UV e umidade elevada, e não à decomposição do CaCO_3 . A ausência de novos elementos no espectro envelhecido confirma a estabilidade química do pigmento mineral e à inexistência de contaminação externa durante o ensaio, corroborando tanto a reconhecida estabilidade fotoquímica do carbonato de cálcio. (Hubbe; Gill, 2016).

A Figura 51 apresenta o EDS da tinta formulada com gesso no estado inicial, evidenciando predominantemente os elementos Ca, S e O, característicos do sulfato de cálcio di-hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), confirmando a integridade química da carga mineral. A presença de carbono está associada à matriz orgânica da tinta, enquanto traços de Na são compatíveis com o uso de NaOH no ajuste de pH durante a formulação, perfil típico de sistemas de revestimento à base de gesso (Smook, 2002).

Figura 51 – Composição elemental da tinta formulada com gesso determinada por EDS: (a) estado inicial (0 mês); (b) após cinco meses de envelhecimento acelerado em câmara

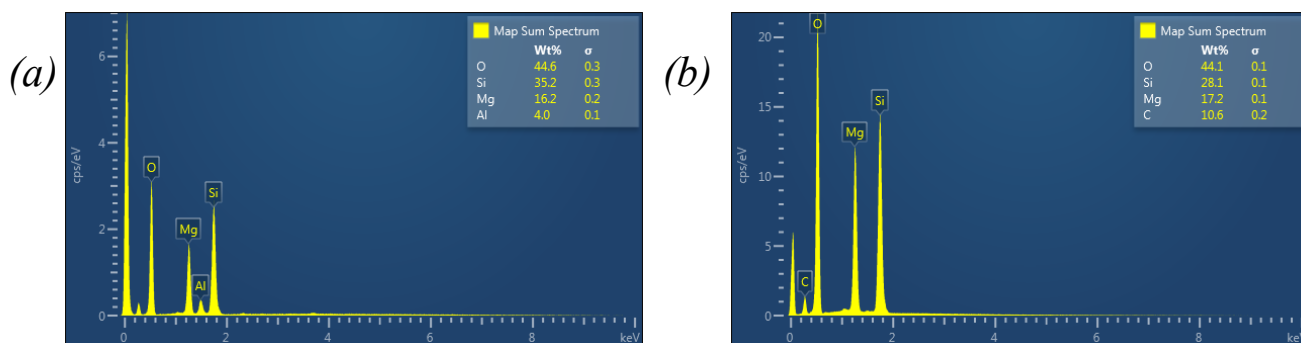


Fonte: próprio autor.

Após cinco meses de envelhecimento acelerado, a composição elemental manteve-se qualitativamente inalterada, sem indícios de contaminação externa ou transformação mineral significativa. A estabilidade dos sinais de Ca e S indica que não ocorreu desidratação do gesso para anidrita, o que é consistente com a temperatura do envelhecimento (55 °C). As variações observadas nos sinais de C e O refletem predominantemente a degradação da matriz orgânica, reforçando o caráter quimicamente estável do gesso sob envelhecimento foto-térmico moderado (Feller, 1994; Michalski, 2002).

O espectro de EDS da tinta formulada com talco no estado inicial (Figura 52) evidenciou predominância dos elementos magnésio, silício e oxigênio, compatíveis com a composição química do talco ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), além de carbono proveniente do ligante orgânico da tinta. Esses resultados confirmam a correta incorporação do mineral e a ausência de contaminantes metálicos relevantes, em concordância com dados da literatura para talcos de grau pigmentário (Klein; Hurlbut, 1999; Dana, 2006).

Figura 52 – Composição elementar da tinta formulada com talco determinada por EDS: (a) estado inicial (0 mês); (b) após cinco meses de envelhecimento acelerado em câmara



Fonte: próprio autor.

Após cinco meses de envelhecimento acelerado, o perfil elementar permaneceu praticamente inalterado, com estabilidade dos teores relativos de magnésio, silício e oxigênio dentro da variação esperada para análises semiquantitativas por EDS. A discreta variação observada no teor de carbono está associada à degradação parcial da matriz orgânica, sem implicar qualquer alteração química do pigmento mineral. Esse comportamento reforça a elevada estabilidade química do talco e seu papel como carga inerte, contribuindo para a durabilidade do sistema tinta-pigmento (Qiu *et al.*, 2019; Wypych, 2016).

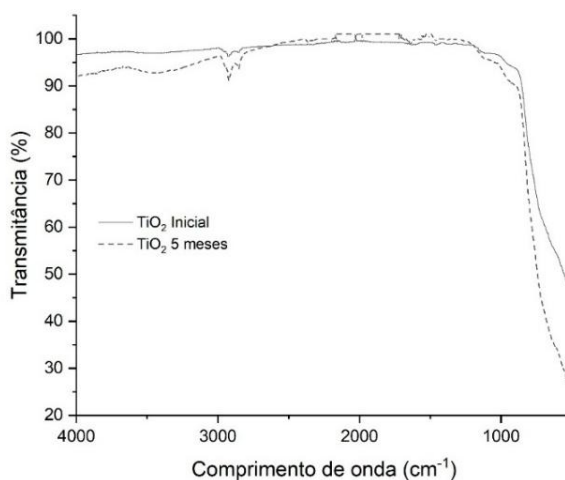
De forma integrada, a comparação entre os espectros iniciais (sem envelhecimento) e após 5 meses de envelhecimento para todos os sistemas demonstra que o envelhecimento acelerado afetou predominantemente a fase orgânica das tintas, enquanto os pigmentos e cargas minerais permaneceram quimicamente estáveis, corroborando os resultados de FRX (Tabelas 5, 6, 7 8 e 9). A ausência de novos elementos ou de perdas significativas dos constituintes principais confirma que não ocorreram processos relevantes de lixiviação, decomposição ou contaminação inorgânica durante o ensaio.

5.2.5 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier - formulação inicial e após cinco meses de envelhecimento

De acordo com Smith (1999), espectros de FTIR são amplamente utilizados para identificar alterações estruturais associadas à degradação de polímeros e interações entre cargas e ligantes. Assim, a análise comparativa permite avaliar a estabilidade química das formulações e identificar possíveis mecanismos de degradação, tais como oxidação, hidratação, reorganização superficial e mudanças de composição.

De acordo com a Figura 53, o espectro inicial apresenta bandas características entre 3000 e 4000 cm^{-1} associadas às vibrações Ti–O e Ti–O–Ti, típicas da fase anatásio (Pavia *et al.*, 2015). Após cinco meses, observa-se redução significativa da transmitância abaixo de 1000 cm^{-1} , indicando aumento na absorção dessa região. Tal comportamento é compatível com processos de agregação superficial das partículas, oxidação do ligante acrílico ou aumento da rugosidade decorrente do envelhecimento, conforme descrito por Stuart (2004).

Figura 53- Espectro de FTIR do TiO_2 (inicial e 5 meses)

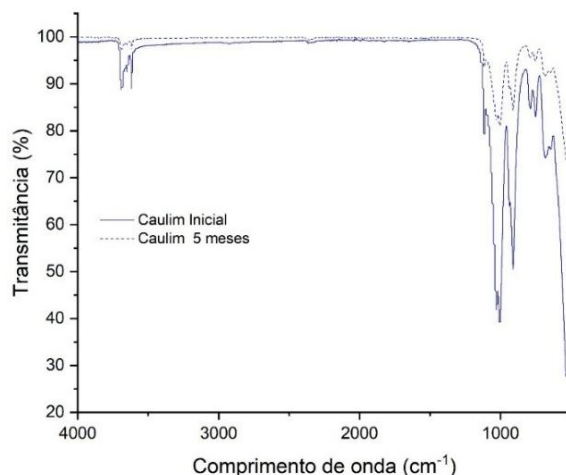


Fonte: próprio autor.

Além disso, a banda larga em torno de 3300–3500 cm^{-1} apresenta leve intensificação no espectro envelhecido, sugerindo maior interação com grupos hidroxila (–OH), possivelmente em função da absorção de umidade ambiental ou reorganização do filme. Apesar dessas alterações relacionadas ao ligante, o TiO_2 manteve estabilidade estrutural, como esperado para esse pigmento inorgânico amplamente reconhecido por sua resistência química.

O caulim apresenta bandas diferenciais atribuídas aos grupos hidroxila estruturais em 3695, 3650 e 3620 cm^{-1} , bem como bandas associadas a vibrações de silicato na região de 1000–1100 cm^{-1} e a grupos Al–OH próximas a 910–940 cm^{-1} (Farmer, 1974). Conforme Figura 54, a comparação entre os espectros revela alta estabilidade química do mineral, uma vez que suas bandas permanecem praticamente inalteradas após o envelhecimento.

Figura 54- Espectro de FTIR do caulim (inicial e 5 meses)

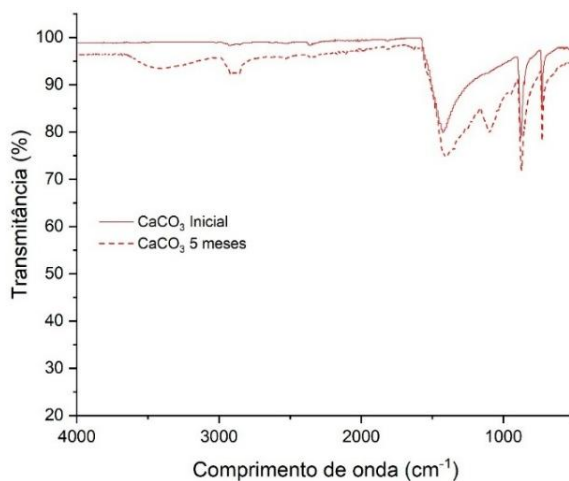


Fonte: próprio autor.

Observa-se, entretanto, um leve aumento da transmitância no caulim inicial e intensificação sutil das bandas de silicato na amostra envelhecida. Tais alterações indicam possível exposição das lamelas e reorganização superficial, coerentes com as microfissuras observadas por MEV e com o comportamento lamelar do caulim descrito na literatura (Murray, 2007).

Os espectros de CaCO_3 de acordo com a Figura 55, apresentam as bandas típicas do carbonato, principalmente o pico intenso de deformação do CO_3^{2-} em $\sim 1420\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$ (Alves *et al.*, 2019). Após cinco meses, nota-se intensificação das bandas carbonáticas e ligeiro deslocamento, em que mudanças estruturais superficiais relacionadas à interação com CO_2 atmosférico ou reorganização do mineral dentro da matriz polimérica fez com que novas bandas surgissem.

Figura 55- Espectro de FTIR do CaCO_3 (inicial e 5 meses)

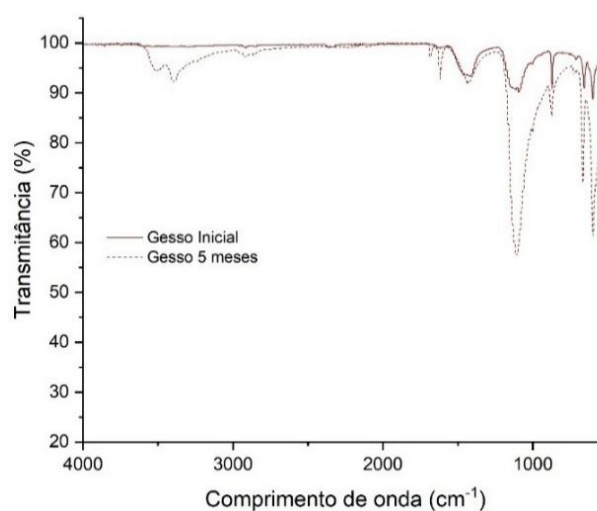


Fonte: próprio autor.

Também ocorre redução da transmitância entre 900–1500 cm^{-1} , indicando maior absorção do material envelhecido. Esse comportamento é condizente com a maior reatividade do carbonato quando comparado às demais cargas minerais, especialmente em sistemas acrílicos expostos à umidade ou ao CO_2 (Rothon; Paynter, 2017).

De acordo com a Figura 56, o gesso exibe bandas de sulfato em aproximadamente 1100–1150 cm^{-1} (ν_3) e 600–670 cm^{-1} (ν_4), além de uma banda larga na região de 3200–3600 cm^{-1} correspondente à água estrutural (Stuart, 2004). O envelhecimento promove intensificação das bandas de sulfato e variação perceptível na banda de $-\text{OH}$, indicando alterações no teor de umidade, típico de materiais higroscópicos.

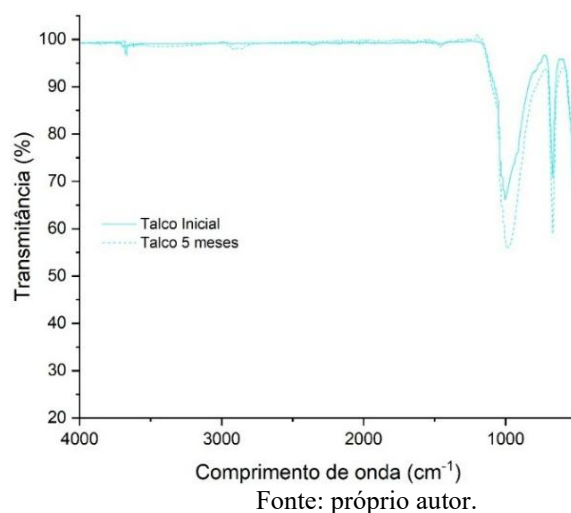
Figura 56- Espectro de FTIR do gesso (inicial e 5 meses)



Fonte: próprio autor.

O comportamento observado está de acordo com a literatura, que aponta que o gesso sofre modificações superficiais relacionadas à absorção/desabsorção de água e rearranjo cristalino, sem que ocorra perda estrutural significativa do mineral (Akfas *et al.*, 2023).

Na Figura 57, demonstra como o talco apresenta bandas de silicato entre 1000–1100 cm^{-1} , vibrações Mg-O e Si-O-Mg entre 650–800 cm^{-1} e $-\text{OH}$ estruturais em torno de 3670 cm^{-1} (Mokhtar *et al.*, 2020). Os espectros mostram que, após cinco meses, há aumento da intensidade das bandas de silicato, associado possivelmente à exposição de lamelas e desagregação superficial, comportamento também identificado nas micrografias de MEV.

Figura 57- Espectro de FTIR do talco (inicial e 5 meses)

A queda de transmitância na região de 1000–1100 cm^{-1} sugere maior interação entre superfícies minerais expostas e produtos de degradação do ligante. No entanto, o grupo –OH permanece estável, refletindo a reconhecida estabilidade química do talco (Mokhtar *et al.*, 2020).

Esses resultados reforçam que a macrodegradação observada por MEV decorre majoritariamente da desorganização do filme de tinta. Os cinco sistemas analisados apresentaram estabilidade estrutural geral com alterações químicas discretas após 5 meses.

5.3 Análise Espectrometria UV-Vis das Tintas

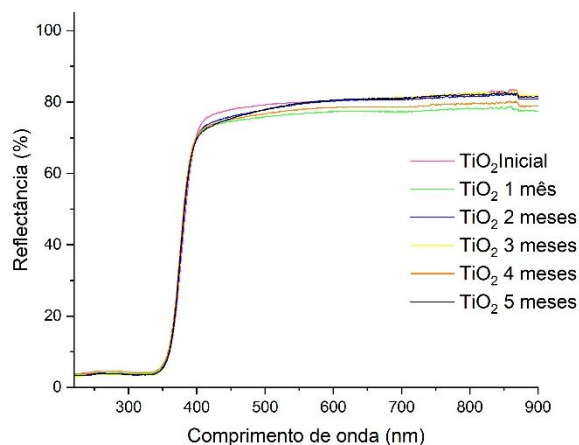
Os resultados das análises referentes às reflectâncias obtidas por espectrometria UV-Vis, estão apresentados com os objetivos de analisar as propriedades ópticas dos minerais estudados. O foco foi determinar a reflectância desses materiais na faixa de comprimentos de onda de 220 a 700 nm (região do UV-visível).

5.3.1 Análise espectral por reflectância UV-Vis das tintas formuladas com dióxido de titânio

Conforme demonstrado na Figura 58, as amostras revestidas com TiO_2 apresentaram elevados valores de reflectância difusa ao longo de praticamente todo o espectro visível (400–700 nm), com patamar em torno de 80–82% na condição inicial. Esse comportamento é característico de pigmentos de alto índice de refração, amplamente empregados em revestimentos de papel para aumento de alvura, opacidade e poder de cobertura. O elevado índice de refração do TiO_2 , especialmente na fase anatásio, favorece o espalhamento múltiplo

da luz na interface pigmento–ligante, resultando em alta fração de radiação refletida (Malla, 2024; YU *et al.*, 2023).

Figura 58- Espectro de refletância UV-Vis do dióxido de titânio (inicial até 5 meses)



Fonte: próprio autor.

O envelhecimento acelerado promoveu alterações ópticas moderadas, porém sistemáticas, sobretudo na região do azul-violeta do visível ($\approx 400\text{--}500\text{ nm}$), onde se observou redução da refletância, mais pronunciada nos estágios iniciais do ensaio. A diminuição da refletância nessa faixa é classicamente associada a processos de amarelecimento, uma vez que implica maior contribuição relativa de comprimentos de onda mais longos na luz refletida. Na literatura, esse fenômeno é correlacionado ao aumento do parâmetro b^* no espaço do Sistema de cor $L^*a^*b^*$ da CIE (CIELAB) e à formação de cromóforos durante a degradação do sistema ligante (Hu *et al.*, 2022).

Apesar da elevada estabilidade química do TiO_2 , sua presença não impede completamente a ocorrência de processos foto-oxidativos na matriz orgânica do revestimento, especialmente sob condições combinadas de radiação, temperatura e umidade elevadas. A literatura aponta que o envelhecimento térmico e fotoquímico do papel resulta na formação de grupos carbonílicos e sistemas conjugados, que absorvem mais intensamente na região do azul, contribuindo para o amarelecimento observado. Assim, as alterações detectadas são atribuídas predominantemente à degradação da matriz orgânica e não a transformações estruturais significativas do pigmento mineral (Wang *et al.*, 2024).

Por outro lado, a refletância na região do verde ao vermelho ($\approx 550\text{--}700\text{ nm}$) manteve-se praticamente estável ao longo dos cinco meses de envelhecimento, com variações pequenas e próximas à incerteza experimental. Adicionalmente, os espectros no ultravioleta indicam

baixa reflectância nos menores comprimentos de onda, confirmando a capacidade do TiO_2 de atenuar a radiação UV por absorção e espalhamento. Esses resultados reforçam o papel do TiO_2 como pigmento altamente eficaz para a manutenção da estabilidade óptica de papéis revestidos, mesmo após exposição prolongada a condições severas de envelhecimento (Wang *et al.*, 2024).

5.3.2 Análise espectral por reflectância UV-Vis das tintas formuladas com caulim

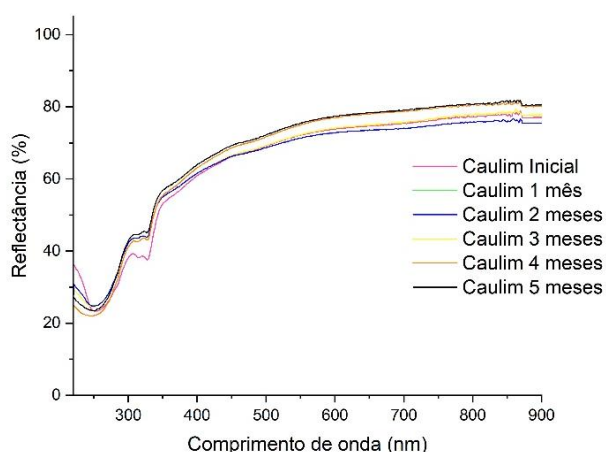
A análise dos espectros de reflectância do caulim, Figura 59, evidencia um comportamento típico de pigmentos de alta alvura, com aumento progressivo da reflectância desde o ultravioleta curto (~ 220 nm) até o infravermelho próximo, e valores elevados e estáveis ao longo de todo o intervalo visível (400–700 nm). Esse padrão é característico de caulins bem beneficiados, nos quais a ausência de transições eletrônicas intensas no visível resulta em elevada reflectância difusa e aparência branca brilhante, associada a baixos teores de óxidos de ferro e matéria orgânica (Ragi *et al.*, 2024).

De acordo com a região do ultravioleta e início do visível (220–400 nm), a reflectância inicial apresenta valores moderados, na faixa aproximada de 35–55%, aumentando progressivamente com o comprimento de onda e com o tempo de armazenamento. A partir de cerca de 380–400 nm, a reflectância ultrapassa 60% em todas as campanhas, mantendo crescimento suave até valores próximos de 80–82% no final do intervalo espectral analisado. Curvas com esse perfil suave e de alta reflectância são típicas de caulins de elevada pureza, nos quais as principais variações espectrais estão associadas a bandas vibracionais de grupos OH estruturais no NIR, e não a absorções no visível (Ragi *et al.*, 2024).

No intervalo visível, mais relevante para a percepção de cor e para aplicações em papel, o caulim apresenta reflectâncias sistematicamente elevadas, com pequena dispersão entre as diferentes campanhas. Em torno de 400 nm, os valores situam-se próximos de 61 % na amostra inicial, aumentando levemente para cerca de 63–64 % após cinco meses. Em direção ao verde-amarelo (~ 550 nm), a reflectância alcança aproximadamente 72–76 %, aproximando-se de 79–80 % na região do vermelho (~ 700 nm). Esse comportamento – reflectância crescente do azul para o vermelho – é típico de caulins de alta alvura, nos quais a presença de fases cromóforas é mínima e não gera absorções significativas no visível (Saikia *et al.*, 2013). Na prática industrial, reflectâncias elevadas no azul, como em torno de 457 nm, estão diretamente associadas à percepção de brancura segundo normas ISO/CIE (Biswas *et al.*, 2023).

A comparação entre a curva inicial e as curvas obtidas após 1 a 5 meses indica variações pequenas de reflectância, geralmente da ordem de 1–3 unidades percentuais, sem indícios de degradação óptica relevante. Em diversos comprimentos de onda do visível, observa-se inclusive leve aumento da reflectância ao longo do tempo, possivelmente relacionado a processos físicos sutis, como secagem adicional ou rearranjos particulados que favorecem o espalhamento da luz. A ausência de quedas sistemáticas de reflectância ou feições espectrais associadas a amarelecimento confirma a boa estabilidade óptica do caulim analisado, em concordância com a literatura sobre caulins de alta qualidade para aplicações em papel, tintas e revestimentos (Murray, 2007; Biswas *et al.*, 2023).

Figura 59- Espectro de reflectância UV-Vis do caulim (inicial até 5 meses)



Fonte: próprio autor.

5.3.3 Análise espectral por reflectância UV-Vis das tintas formuladas com CaCO_3

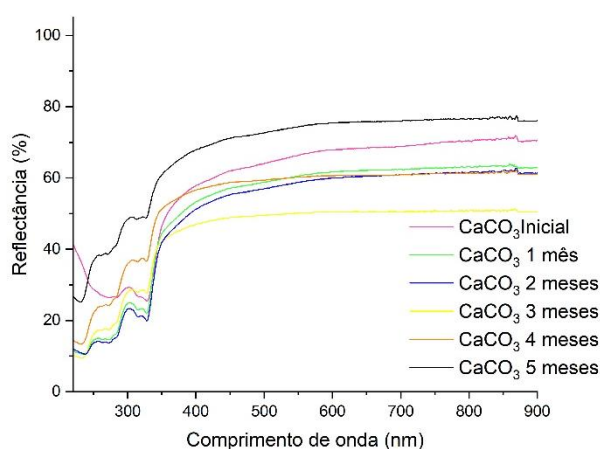
A reflectância do sistema pigmento-papel com carbonato de cálcio apresentou evolução relevante ao longo das etapas de envelhecimento acelerado, conforme Figura 60. Na formulação inicial, a reflectância no comprimento de onda próximo de 450 nm situou-se em aproximadamente 62%, valor considerado intermediário quando comparado com outros minerais utilizados como agente opacificante (Hubbe; Gill, 2016). Durante os primeiros dois meses de exposição, observou-se redução gradual da reflectância, atingindo cerca de 59%, o que pode estar associado a um ligeiro escurecimento da superfície, possivelmente decorrente de microdegradações do ligante ou rearranjos superficiais (Nait Larbi *et al.*, 2025).

A partir do terceiro mês, contudo, observou-se tendência de recuperação, com aumento gradual do fator de reflectância, atingindo ~71% ao final do quinto mês, indicando possível

reorganização superficial ou exposição de partículas mais claras após degradação parcial da matriz orgânica (Hubbe; Gill, 2016; Smook, 2002). Esse comportamento condiz com características do CaCO_3 , que apresenta natureza quimicamente estável e baixa interação com a radiação UV, atuando predominantemente como agente de preenchimento (Ragi *et al.*, 2024).

Assim, os resultados sugerem que, embora o CaCO_3 tenha sofrido leve instabilidade óptica inicial, ao final do processo houve melhora da reflectância, reforçando sua aplicabilidade em substratos com necessidade de estabilidade visual ao longo do tempo.

Figura 60- Espectro de reflectância UV-Vis do carbonato de cálcio (inicial até 5 meses)



Fonte: próprio autor.

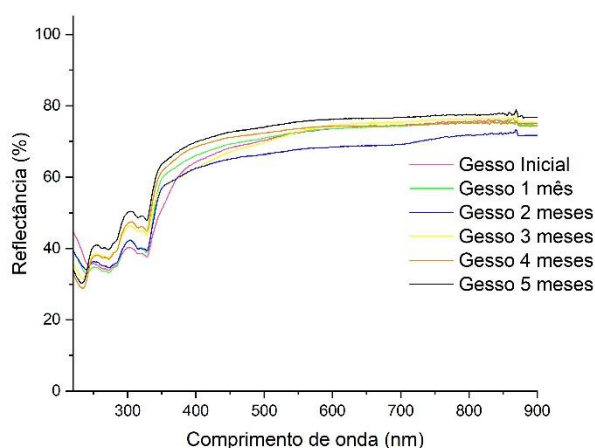
5.3.4 Análise espectral por reflectância UV-Vis das tintas formuladas com gesso

A análise de reflectância do gesso, de acordo com a Figura 61, evidencia alterações ópticas progressivas ao longo do envelhecimento acelerado, com comportamentos distintos nas regiões do ultravioleta e do visível. Na faixa de UV (220–400 nm) observa-se uma redução sistemática da reflectância, indicando maior interação da radiação com a matriz do revestimento. Por exemplo, em 220 nm, a reflectância decresceu de aproximadamente 44,8% no estado inicial para 34,1% após cinco meses, atingindo valores ainda menores em estágios intermediários. Esse comportamento sugere aumento relativo dos mecanismos de absorção nessa região espectral, possivelmente associado à degradação parcial do ligante orgânico e à formação de produtos oxidativos, fenômeno amplamente descrito em estudos de envelhecimento fotoquímico de materiais poliméricos aplicados a sistemas de papel e revestimentos (Michalski, 2002).

Em contrapartida, na região visível (400–700 nm), diretamente relacionada à percepção de cor e brilho, os resultados indicam uma tendência de aumento da reflectância ao final do

envelhecimento, quando comparada à condição inicial. Valores típicos em torno de 500 nm evoluíram de cerca de 70,3% no estado inicial para aproximadamente 74,0% após cinco meses, enquanto em 700 nm observou-se incremento de 74,5% para 76,7% no mesmo intervalo. Esse comportamento pode ser interpretado à luz do modelo de espalhamento difuso, no qual modificações microestruturais, como reorganização superficial, exposição de partículas minerais e redução da contribuição absorvente da matriz orgânica, promovem aumento do coeficiente de espalhamento óptico sem implicar transformações químicas significativas do mineral (Kubelka; Munk, 1931). Assim, os resultados indicam que o gesso apresenta boa estabilidade óptica no visível, com alterações predominantemente físicas e superficiais.

Figura 61- Espectro de reflectância UV-Vis do gesso (inicial até 5 meses)



Fonte: próprio autor.

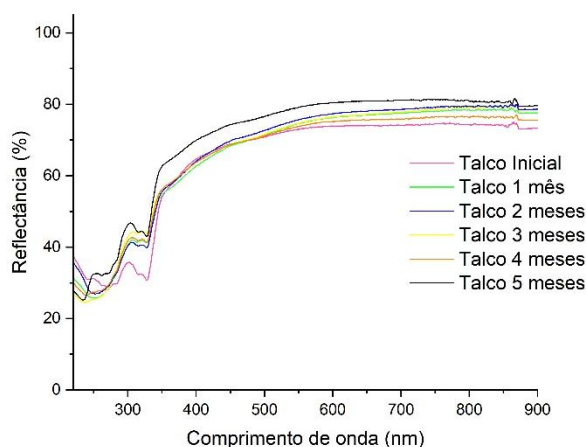
5.3.5 Análise espectral por reflectância UV-Vis das tintas formuladas com talco

Na Figura 62, a análise das curvas de reflectância UV-vis para o talco evidencia comportamento de elevada estabilidade óptica ao longo do envelhecimento. Na região visível ($\approx 400\text{--}780$ nm), os dados do talco mostram tendência geral de reflectância mais elevada ao final quando comparada ao estado inicial, ainda que com flutuações intermediárias. O envelhecimento promoveu reorganização superficial e exposição relativa de partículas minerais (mais claras e altamente difusoras) devido à leve degradação/erosão da fase orgânica, elevando o espalhamento óptico e, portanto, a reflectância no visível. Esse tipo de leitura é coerente com a literatura de conservação e envelhecimento acelerado, que descreve que mudanças de aparência em materiais pigmentados podem decorrer não apenas de amarelecimento químico, mas também de alterações microestruturais e de espalhamento que afetam diretamente o fator

de reflectância difusa (Barbosa; Castilho, 2023), minerais lamelares como o talco apresentam estrutura cristalina estável e elevada inércia química, características que contribuem para menor sensibilidade à radiação UV e à oxidação térmica. Tal comportamento foi corroborado neste estudo, uma vez que a variação espectral foi mínima, permanecendo a reflectância acima de 70%, indicando que a tinta formulada com talco preserva sua eficiência óptica mesmo sob condições aceleradas de envelhecimento.

Além disso, Martins e Carvalho (2021) relatam que talco é frequentemente utilizado em revestimentos de papel devido à sua capacidade de suavização superficial e dispersão de luz sem interferência significativa na cor, o que também foi constatado nos resultados obtidos. Assim, o talco demonstrou comportamento estável, com variações abaixo de 1% ao longo do ciclo experimental, reforçando seu potencial como mineral branco de aplicação em formulações de tintas e revestimentos técnicos.

Figura 62- Espectro de reflectância UV-Vis do Talco (inicial até 5 meses)



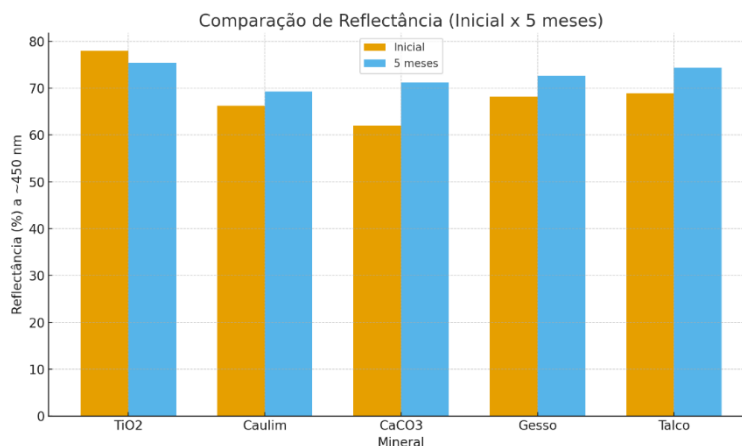
Fonte: próprio autor.

5.4 Comparação da Reflectância UV-Vis (inicial × 5 meses).

Como visto na Figura 63, observa-se que o TiO_2 apresentou o maior valor de reflectância na condição inicial (77,9%), o que corrobora sua reconhecida eficiência como pigmento opacificante em formulações destinadas ao revestimento de papéis (Sönmez; Özden, 2018). Contudo, após cinco meses de envelhecimento acelerado em câmara climática, verificou-se uma redução para 75,4% de reflectância. Esse comportamento pode estar associado à fotoatividade intrínseca do TiO_2 , especialmente em sua fase anatásio, que atua como semicondutor com banda proibida (faixa de energia que separa a banda de valência da banda de condução em um material sólido) próxima de 3,2 eV, favorecendo mecanismos de

fotocatálise em presença de radiação UV (Saunders, 2002). Tal característica pode desencadear a degradação superficial da matriz ligante e consequente redução da reflectância óptica, conforme descrito por Saunders (2002) e confirmado em condições similares de envelhecimento acelerado.

Figura 63 – Síntese comparativa da reflectância inicial e após cinco meses de envelhecimento acelerado para os minerais empregados na formulação das tintas



Fonte: próprio autor.

Por outro lado, os minerais carbonato de cálcio, gesso e talco apresentaram aumento dos valores de reflectância após o envelhecimento, o que pode estar relacionado à reorganização superficial das partículas ou à exposição de frações mais claras após a degradação parcial da fase orgânica aglutinante (Li *et al.*, 2021). Esses minerais são quimicamente estáveis e opticamente inertes, não apresentando atividade fotoinduzida significativa (Hubbe; Gill, 2016).

Em relação ao caulim, observou-se comportamento estável com leve incremento na reflectância total, sugerindo que esse mineral possui bom desempenho óptico ao longo do envelhecimento, mantendo sua eficácia como carga de revestimento e não promovendo reações de degradação (Gao *et al.*, 2014; Malla, 2024).

Assim, os resultados indicam maior estabilidade óptica para caulim, gesso e talco, enquanto o TiO₂ demonstrou tendência de redução de reflectância associada à atuação fotocatalítica, conforme já documentado por Oancea *et al.*, 2023.

5.5 Espectrometria de Cores

A análise da espectrometria de cores foi conduzida a partir da interpretação integrada dos espectros de absorbância/reflectância obtidos por UV-Vis, uma vez que a cor percebida por

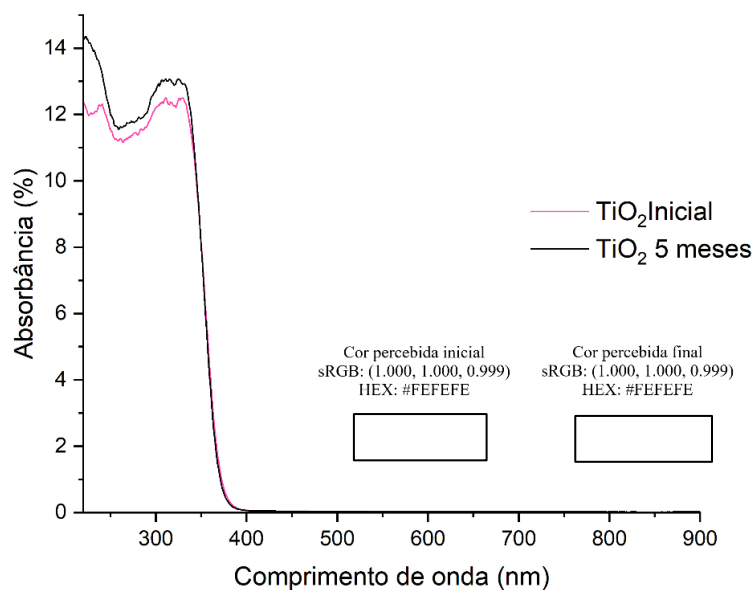
um observador resulta diretamente da distribuição espectral da radiação refletida pelo material no intervalo visível (400–700 nm). Alterações nos valores de absorbância, especialmente na região do azul-violeta ($\approx 400\text{--}450\text{ nm}$), exercem papel determinante na percepção de alvura e no surgimento de tonalidades amareladas, conforme amplamente descrito na literatura de ciência da cor e envelhecimento de materiais celulósicos. Assim, as variações espectrais observadas nos ensaios UV-Vis ao longo do envelhecimento acelerado constituem a base físico-óptica para a conversão dos dados espectrais em parâmetros colorimétricos (CIELAB, sRGB e coordenadas xyY), permitindo correlacionar quantitativamente os fenômenos de absorção e espalhamento da luz com as mudanças visuais efetivamente perceptíveis nas amostras analisadas.

Conforme Figura 64, a análise espectral de decomposição de cor para o TiO_2 demonstrou estabilidade visual durante o período de envelhecimento acelerado, com valores sRGB mantidos em (254, 254, 254) ao longo de todos os intervalos (0–5 meses), revelando ausência de alteração perceptível a olho nu. Os valores de cromaticidade ($x \approx 0,3128$; $y \approx 0,3291$) permaneceram dentro da região correspondente ao branco neutro padrão D65, conforme descrito por Wyszecki e Stiles (2000).

Embora a avaliação visual não indique modificação de cor, os resultados de espectrometria UV-Vis apontaram leve redução da absorbância ($\approx 2,5\%$) após 5 meses, sugerindo possível efeito de fotodegradação superficial induzida pela radiação UV (Saunders, 2002). Estudos corroboram que essa ativação pode ocorrer mesmo sem alteração imediata da cor percebida (Oancea *et al.*, 2023; Luo *et al.*, 2024).

Em síntese, os resultados indicam que o TiO_2 mantém sua função opacificante no curto prazo, mas demonstra sinais espectrais de degradação latente, confirmando os relatos de Mills e Hargreaves (1997) sobre sua suscetibilidade à fotoatividade.

Figura 64- Espectros de absorbância e de cores do TiO₂ (inicial e 5 meses)

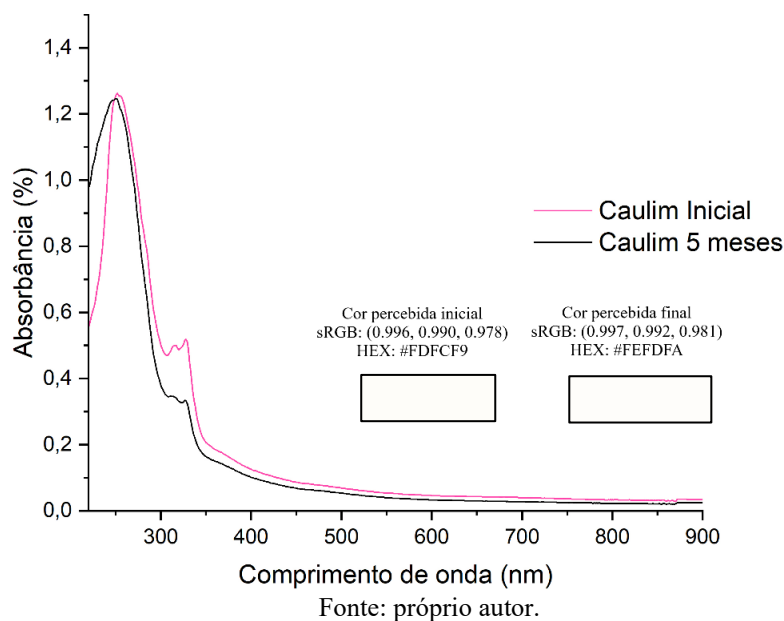


Fonte: próprio autor.

A análise da decomposição de cores da tinta contendo caulim demonstrou elevada estabilidade cromática ao longo do período de envelhecimento acelerado. Conforme os resultados apresentados, os valores CIE 1931 XYZ variaram de $X = 92,98$; $Y = 97,88$; $Z = 103,85$ (inicial) para $X = 93,39$; $Y = 98,31$; $Z = 104,60$ (5 meses), indicando uma leve elevação na luminância (Y) e manutenção da dispersão espectral (Figura 65). As coordenadas de cromaticidade mantiveram-se praticamente inalteradas ($x = 0,3155 \rightarrow 0,3152$ e $y = 0,3321 \rightarrow 0,3318$), sugerindo estabilidade de tonalidade e ausência de tendência ao amarelecimento ou escurecimento, fenômeno comum em materiais submetidos a envelhecimento acelerado (He *et al.*, 2017).

Do ponto de vista perceptual, os valores sRGB sofreram apenas pequenas oscilações, passando de $R = 253$; $G = 252$; $B = 249$ (HEX #FDFCF9) para $R = 254$; $G = 253$; $B = 250$ (HEX #FEFDFA) após cinco meses, variação que se encontra abaixo do limiar de detecção visual humana, especialmente para superfícies de elevado albedo e distribuídas uniformemente (Schanda, 2007; CIE, 2019). Segundo Pointer e Attridge (1998), diferenças de cor inferiores a $\Delta E^* < 1,0$ são consideradas imperceptíveis a observadores não treinados, o que corrobora os resultados encontrados.

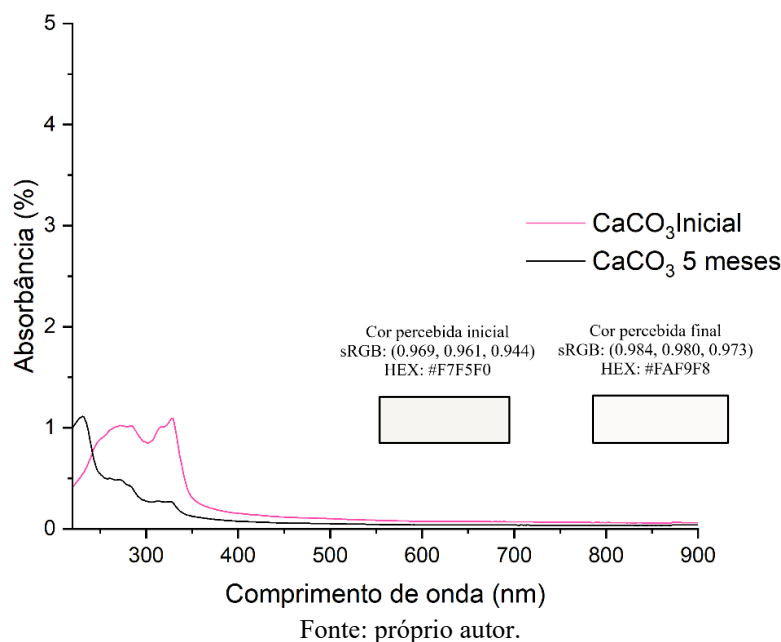
Figura 65- Espectros de absorbância e de cores do caulim (inicial e 5 meses)



A estabilização cromática observada pode ser atribuída à inerte natureza mineralógica do caulim, predominantemente composto por silicato de alumínio hidratado ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), que apresenta baixa reatividade fotoquímica e elevada resistência à irradiação ultravioleta (He *et al.*, 2017).

A formulação com carbonato de cálcio apresentou variação cromática notável ao longo do processo de envelhecimento acelerado, de acordo com a Figura 66. Entre os meses 1 e 3 houve redução significativa da luminância (valor Y), atingindo redução de 23,2% no terceiro mês, associada também à diminuição dos componentes RGB, indicando alteração visual potencialmente perceptível para o observador padrão, conforme critérios de percepção ΔE^* descritos por Pointer e Attridge (1998). Essa perda de luminosidade pode estar associada à degradação superficial do ligante polimérico, com exposição parcial das partículas minerais menos dispersivas (Schanda, 2007).

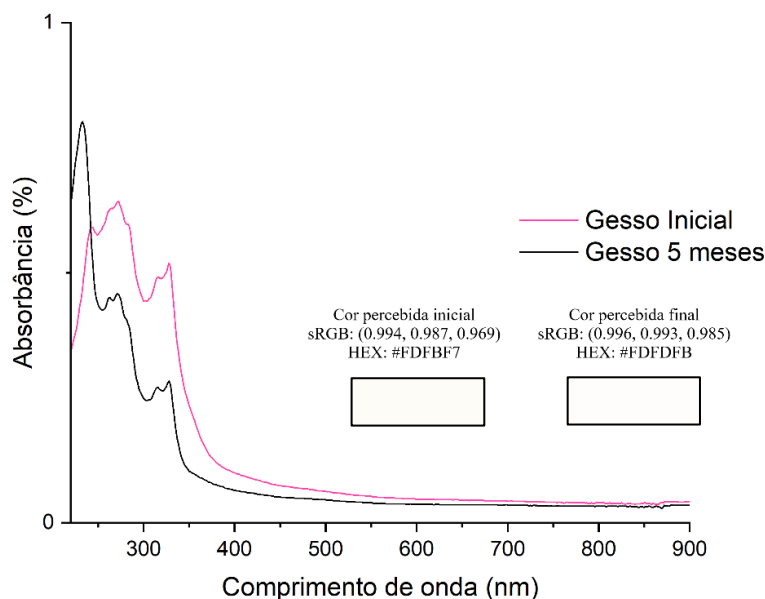
Figura 66- Espectros de absorbância e de cores do CaCO_3 (inicial e 5 meses)



A partir do quarto mês, observou-se recuperação progressiva das propriedades ópticas, com incremento de Y e aproximação dos valores de sRGB aos iniciais, possivelmente atribuível à reorganização superficial ou realinhamento microestrutural da matriz tinta-pigmento, conforme relatado por Zhevtun *et al.* (2024) em tintas com carga mineral. Aos cinco meses, os parâmetros retornaram a valores próximos aos originais ($\Delta\text{RGB} < 3$ unidades), indicando estabilidade cromática satisfatória, embora com ligeira tendência a um branco menos intenso (HEX #FAF9F8), característica comum em materiais carbonatados envelhecidos (Luo *et al.*, 2006).

De acordo com a Figura 67, a decomposição de cores da tinta formulada com gesso indicou comportamento cromático estável ao longo do envelhecimento acelerado. Os valores iniciais CIE 1931 XYZ ($X = 92,98$; $Y = 97,19$; $Z = 102,05$) evoluíram para $X = 93,52$; $Y = 98,44$; $Z = 105,57$ após cinco meses, evidenciando leve incremento na luminância (componente Y), o que pode ser associado à exposição gradual de superfícies mais claras do mineral. As coordenadas de cromaticidade mantiveram-se praticamente constantes ($x: 0,3155 \rightarrow 0,3143$; $y: 0,3321 \rightarrow 0,3308$), demonstrando estabilidade da tonalidade ao longo do processo de degradação induzida (CIE, 2019; Schanda, 2007).

Figura 67- Espectros de absorvância e de cores do Gesso (inicial e 5 meses)



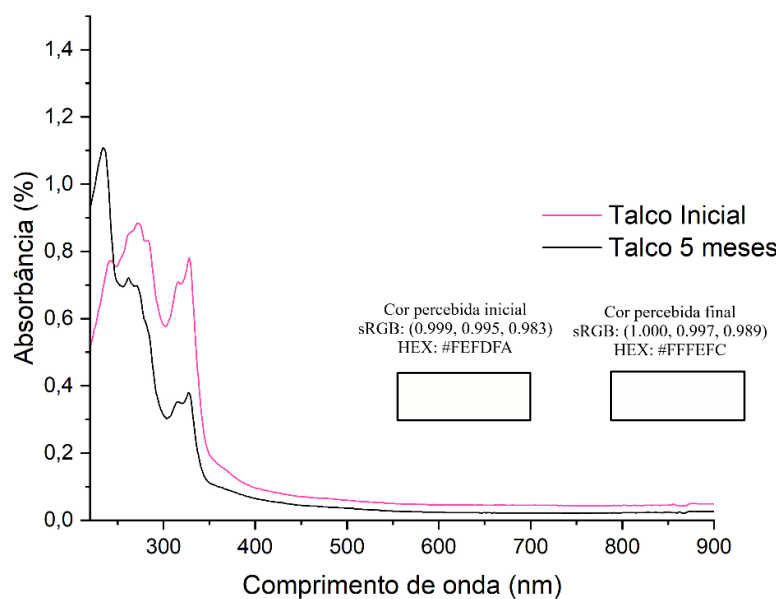
Fonte: próprio autor.

Com base nos valores de sRGB, observa-se uma leve elevação na intensidade luminosa, particularmente nos canais R (253 → 253), G (251 → 253) e B (247 → 251), o que resultou na alteração do valor HEX de #FDFCF9 para #FDFDFB, mudança extremamente sutil, considerada abaixo do limite perceptível para o olho humano em superfícies de elevada brancura (Pointer; Attridge, 1998; CIE, 2019). Essa tendência de ligeira clarificação também foi observada em outros minerais de baixa reatividade química como o caulim, indicando que o gesso se comporta como agente refletor passivo, sem efeitos fotocatalíticos relevantes.

Essa estabilidade é atribuída à constituição mineralógica do gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), caracterizado por baixa atividade fotocatalítica e pouca interação com radiação UV-A (SMOOK, 2002). Diferentemente do TiO_2 , que pode promover reações de oxidação fotoinduzidas (SAUNDERS, 2002), o gesso atua primariamente como mineral de preenchimento óptico (*filler*), promovendo dispersão de luz sem induzir alterações significativas na matriz ligante (Hubbe; Gill, 2016).

A formulação com talco apresentou comportamento cromático altamente estável ao longo dos cinco meses de envelhecimento. Conforme Figura 68, as variações observadas em RGB foram mínimas (1 unidade por componente) e se mantiveram dentro da faixa de imperceptibilidade visual segundo os critérios de visibilidade $\Delta E^* < 1$ estabelecidos por Luo *et al.*, (2016) e Wyszecki; Stiles (2000).

Figura 68- Espectros de absorbância e de cores do Talco (inicial e 5 meses)



Fonte: próprio autor.

Além disso, o pequeno incremento final em Y e na luminosidade (5 meses) sugere uma leve reorientação superficial do material, possivelmente decorrente da compactação da matriz após a degradação superficial do ligante — o que resultaria em efeito de clareamento e não escurecimento, como observado em sistemas lamelares similares (Hou *et al.*, 2026).

A Tabela 11 apresenta os valores quantitativos dos parâmetros X, Y e Z, bem como suas correspondentes conversões para os espaços de cor RGB e hexadecimal (HEX), possibilitando a identificação de variações de cor associadas ao envelhecimento das tintas formuladas.

Tabela 11: Parâmetros colorimétricos (CIE XYZ, sRGB e HEX) derivados dos espectros processados (inicial vs. 5 meses)

Mineral	Parâmetros Colorimétricos						
	X	Y	Z	R	G	B	HEX
TiO ₂ inicial	94.97	99.93	108.75	254	254	254	#FEFEFE
TiO ₂ (5 meses)	94.99	99.94	108.72	254	254	254	#FEFEFE
Caulim inicial	92.98	97.88	103.85	253	252	249	#FD FCF9
Caulim (5 meses)	93.39	98.31	104.60	254	253	250	#FEFDFA
CaCO ₃ inicial	86.88	91.44	96.14	247	245	240	#F7F5F0
CaCO ₃ (5 meses)	90.83	95.57	102.51	250	249	248	#FAF9F8
Gesso inicial	92.28	97.19	102.05	253	251	247	#FD FBF7
Gesso (5 meses)	93.52	98.44	105.57	253	253	251	#FD FDFB
Talco inicial	93.93	98.94	105.19	254	253	250	#FEFDFA
Talco (5 meses)	94.38	99.35	106.52	255	254	252	#FFF EFC

Fonte: próprio autor.

Esses resultados indicam que, embora as mudanças ópticas nem sempre sejam perceptíveis a olho nu, a análise colorimétrica é uma ferramenta sensível e complementar para identificar variações associadas ao envelhecimento das tintas.

6 CONCLUSÃO

Este estudo teve como objetivo avaliar o comportamento óptico e estrutural de sistemas tinta-pigmento formulados com TiO_2 , caulim, carbonato de cálcio, gesso e talco, submetidos a envelhecimento acelerado equivalente a aproximadamente 5–6 anos de exposição em ambiente interno. As caracterizações iniciais confirmaram elevada pureza química, estabilidade cristalina e adequada distribuição granulométrica, assegurando que as alterações observadas ao longo do envelhecimento estivessem associadas predominantemente à interação pigmento–ligante e às condições de exposição.

De forma geral, as análises por FRX, DRX e EDS evidenciaram a manutenção da composição química e das fases cristalinas dos pigmentos ao longo do envelhecimento, sem indícios de degradação mineralógica significativa. As variações observadas foram atribuídas principalmente à presença de aditivos e à contribuição da matriz orgânica, bem como a efeitos de superfície característicos das análises semiquantitativas. As análises microestruturais por MEV indicaram alterações no empacotamento e na morfologia das partículas, sem comprometer a estabilidade estrutural dos minerais.

A espectrometria UV–Vis destacou-se como a principal técnica para avaliação do desempenho óptico, evidenciando comportamentos distintos entre os sistemas. O TiO_2 apresentou elevada estabilidade espectral, enquanto o CaCO_3 exibiu variação inicial de refletância seguida de recuperação ao longo do envelhecimento. Os sistemas à base de caulim, gesso e talco apresentaram variações mais suaves, com destaque para o talco, que demonstrou a menor variação óptica global. A análise colorimétrica permitiu correlacionar quantitativamente os dados espectrais com a percepção visual, demonstrando que alterações instrumentais nem sempre resultam em mudanças perceptíveis.

Os resultados obtidos demonstram que o envelhecimento acelerado promove alterações predominantemente na matriz orgânica e na interface pigmento–ligante, sem comprometer a estabilidade química e estrutural dos pigmentos minerais. Esse comportamento reforça o papel dos pigmentos como fases inertes, sendo a durabilidade óptica do sistema fortemente dependente das interações interfaciais e das propriedades do ligante.

A análise das propriedades ópticas das tintas para cobertura do papel, considerando tanto o seu envelhecimento quanto o tipo de mineral empregado, evidencia de forma consistente a forte influência desses fatores na manutenção da qualidade visual e funcional do material ao longo do tempo. Os resultados obtidos demonstram que a escolha criteriosa dos minerais, aliada à compreensão dos mecanismos de degradação óptica, é determinante para minimizar perdas

de alvura, opacidade e uniformidade, aspectos essenciais para o desempenho do papel em aplicações industriais e comerciais. Além disso, o estudo reforça que o envelhecimento não deve ser tratado como uma variável secundária, mas como um parâmetro central no desenvolvimento de formulações, uma vez que impacta diretamente a durabilidade e a estabilidade estética do produto final.

Dessa forma, esta pesquisa se consolida como uma contribuição técnica importante, oferecendo subsídios relevantes para o desenvolvimento e a otimização de tintas de cobertura mais duráveis, eficientes e competitivas, plenamente alinhadas às crescentes exigências de desempenho e longevidade dos materiais em condições reais de uso.

7 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliação de envelhecimento em condições reais de uso após aplicação em papéis, comparando os resultados de envelhecimento acelerado com amostras expostas em ambientes naturais (interno e externo), visando validar as correlações temporais adotadas neste estudo.
- Modelagem cinética do envelhecimento óptico, utilizando modelos matemáticos e termocinéticos (Arrhenius, modelos fotoquímicos) para previsão de vida útil dos revestimentos.
- Avaliação do desempenho gráfico e de impressão, correlacionando as alterações ópticas observadas com parâmetros práticos de impressão, como densidade de tinta, contraste e fidelidade de cor.

REFERÊNCIAS

- ADAFRUIT. DHT22 Temperature-Humidity Sensor Datasheet. Adafruit Industries, 2022. Disponível em: <https://www.adafruit.com/product/385>. Acesso em: 27 maio 2025.
- AKFAS, F.; ELGHALI, A.; BODINIER, J.-L.; et al. Caracterização geoquímica e mineralógica do fosfogesso e testes de lixiviação para a previsão da mobilidade dos oligoelementos. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 30, p. 43778–43794, 2023.
- ALLEN, N. S. **Photochemistry and Photophysics of Polymer Materials**. Hoboken: Wiley, 2010.
- ALLEN, N. S.; EDGE, M. **Fundamentals of Polymer Degradation and Stabilization**. London: Elsevier Applied Science, 1992.
- ALVES, J. F.; EDWARDS, H. G. M.; KORSKOV, A.; OLIVEIRA, L. F. C. de. Revisiting the Raman spectra of carbonate minerals. **Minerals**, v. 13, n. 11, p. 1358, 2023.
- ANTUNES, E. G. Produção de placas de vedação em gesso com incorporação de rejeitos. 2017. Disponível em: https://www.monografias.ufop.br/bitstream/35400000/502/1/MONOGRAFIA_Produ%C3%A7%C3%A3oPlacasVeda%C3%A7%C3%A3o.pdf> Acesso em: 23 jul. 2024.
- ANTUNES, R. P. N. **Estudo da influência da cal hidratada nas pastas de gesso**. 1999. 145 f. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.
- ASTM D6819-02 – Standard Test Method for Accelerated Temperature Aging of Printing and Writing Paper by Dry Oven Exposure Apparatus. **West Conshohocken**, PA, USA: ASTM International, 2017.
- ASTM INTERNATIONAL. ASTM G154-23: Standard Practice for Operating Fluorescent Ultraviolet (UV) Lamp Apparatus for Exposure of Materials. **West Conshohocken**: ASTM International, 2023.
- BABA, A. A.; IBRAHIM, A. S.; RAFIU, B. B.; FOLAHAN, A. A.; ABDUL, G. F. A. Purification of a Nigerian talc ore by acid leaching. **Applied Clay Science**, v. 114, p. 476-483, 2015.
- BALTAR, C. A. M.; BASTOS, F. F.; LUZ, A. B.; **Gipsita. IN: Rochas e Minerais Industriais no Brasil: usos e especificações**. 2.ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2008. p. 505-526.
- BARBOSA, S. E.; CASTILLO, L. A. Morphological and physicochemical properties of macrocrystalline talc from Argentina. **Minerals**, v. 13, p. 683, 2023.
- BARHOUM, A.; RAHIER, H.; ABOU-ZAIED, R. E.; REHAN, M.; DUFOUR, T.; HILL, G.; DUFRESNE, A. Effect of cationic and anionic surfactants on the application of calcium carbonate nanoparticles in paper coating. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 6, n. 4, p. 2734-2744, 2014.
- BIGOURDAN, J. L.; REILLY, J. M. Effects of fluctuating environments on paper materials stability and practical significance for preservation. **Image Permanence Institute**, Nova York, s.d.

BISWAS, B.; ISLAM, M. R.; DEB, A. K.; GREENAWAY, A.; WARR, L. N.; NAIDU, R. Understanding iron impurities in Australian kaolin and their effect on acid and heat activation processes of clay. **ACS Omega**, v. 8, p. 5533–5544, 2023.

BOLONINI, T. M.; GODOY, A. M.; FIGUEIREDO, C. A. M.; MAURÍCIO, A.; PEREIRA, M. F. Colorimetria e permeamtria aplicadas à avaliação das rochas ornamentais Butterfly Beige e Butterfly Green submetidas ao envelhecimento acelerado. **Geociências** (São Paulo, UNESP), v. 38, n. 2, p. 599–609, 2019.

BUMANIS, G.; VITOLA, L.; PUNDIENE, I.; SINKA, M.; BAJARE, D. Gypsum, geopolymers, and starch—Alternative binders for bio-based building materials: A review and life-cycle assessment. **Sustainability**, v. 12, p. 5666, 2020.

CAMARA, A. L. **Uso de talco nacional como aditivo adsorvente de piches e materiais pegajosos no processo de fabricação do papel**. 2003, 162 f. Dissertação (Mestrado). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2003.

CANASSA, T.; LAMONATO, A. L.; RIBEIRO, A. V. Utilização da lei de Lambert-Beer para determinação da concentração de soluções. **Journal of Experimental Techniques and Instrumentation**, [S.l.], v. 1, n. 2, p. 23-30, 6 jul. 2018.

CARTER, H. A. The chemistry of paper preservation, Part 2. Yellowing of paper and conservation bleaching. **Journal of Chemical Education**, v. 73, n. 11, p. 1068-1073, 1996.

CARVALHO, D. M.; SILVA, M. R.; COLODETTE, J. L.; Estudo da branqueabilidade da polpa kraft de eucalipto. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 25, n. 1, p. 185-197, jan./mar. 2015.

CARVALHO, E. A.; ALMEIDA, S. L. M. **Caulim e carbonato de cálcio: competição na indústria de papel**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, n.41, 1997. 26 p.

CARVALHO, E.A. **Sinergismo das variáveis influentes na centrifugação do caulim**. 1996, 93 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Engenharia Metalúrgica e Materiais. COPPE/UFRJ, 1996.

CASTRO, C.D. **Estudo da influência das propriedades de diferentes cargas minerais no poder de cobertura de um filme de tinta**. 2009. 157 f. Tese (Doutorado). Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2009.

CHAUHAN, V. S.; BHARDWAJ, N. K. Effect of particle size and preflocculation of talc filler on sizing characteristics of paper. **Appita: Technology, Innovation, Manufacturing, Environment**, v. 66, n. 1, p. 66-72, 2013a.

CHAUHAN, V. S.; BHARDWAJ, N. K. Efficacy of dispersion of magnesium silicate (talc) in papermaking. **Arabian Journal of Chemistry**, p. 1-8, 2013b.

CHAUHAN, V. S.; BHARDWAJ, N. K.; CHAKRABARTI, S. K. Effect of particle size of magnesium silicate filler on physical properties of paper. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 91, n. 5, p. 855-861, 2013c.

CHAUHAN, V. S.; SHARMA, A.; CHAKRABARTI, S. K.; VARADHAN, R. Energy savings through increased filler loading in paper. **Journal of Indian Pulp and Paper Technical Association**, v. 23, p. 171-176, 2011.

CHRYSSOU, K.; LAMPI, E. The determination of optical properties of papers and a paper board. **Annals of Chemical Science Research**, v. 3, n. 1, ACSR. 000555, 2022.

ÇİÇEKLER, Mustafa; ÜZÜM, Velican; ÇOPURKUYU, Emrullah. Effects of precipitated and ground calcium carbonate coating on mechanical properties of fluting paper. **Pigment & Resin Technology**, v. 53, n. 4, p. 541-548, 2022.

CONCEIÇÃO, P. R. N de. **Utilização de análise multivariada de dados na otimização de mistura de minerais industriais para formulação de tintas**. 2006. 147 f. Tese (Doutorado). Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2006.

CORONADO, D.R., et al., Phase-pure TiO₂ nanoparticles: anatase, brookite and rutile. **Nanotechnology**, v. 19, p. 10, 2008.

CORREIA, M. A.; GONÇALVES, M. L. Degradação do papel: processos fotoquímicos e seus efeitos. **Revista de Conservação e Restauro**, v. 16, p. 85-97, 2020.

CORTÉS, I. M.; BARBOSA, R. de M.; GARCÍA-VILLÉN, F.; MOYA RAMÍREZ, I.; MASSARO, M.; RIELA, S.; LÓPEZ-GALINDO, A.; VISERAS, C. Technological study of kaolinitic clays from Fms. Escucha and Utrillas to be used in dermo-pharmaceutical products. **Applied Clay Science**, v. 255, p. 107422, 2024.

CRISCUOLO, P. S. R. **Beneficiamento do caulim duro das bacias dos rios Capim e Jari através do processo de agregação seletiva**. 2008, 113 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

DANA, J. D. **Dana's Textbook of Mineralogy: With an Extended Treatise on Crystallography & Physical Mineralogy**. 4. ed. New Delhi: CBS Publishers and Distributors Pvt. Ltd., 2006.

DANILAS, R. **Branqueamento de pastas celulósicas, In: SENAI. Celulose e papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica**. 2. ed. Vol. I. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de S. Paulo, p. 427-509, 1988.

DEER, W. A.; HOWIE, R. A.; ZUSSMAN, J. **An introduction to the rock-forming minerals**. 3. ed. London: Mineralogical Society, 2013.

DELHEZ, ROBERT, THOMAS H. DE KEIJSER, J. IAN LANGFORD, DANIEL LOUER, ERIC J. Mittemeijer, and Eduard J. Sonneveld. **Rietveld Method, The**. Edited by Robert Alan. Young. 1st ed. 1 vols. II. New York, NY: Oxford Univ. Press, 1996.

DONG, C.; SONG, D.; PATTERSON, T.; RAGAUSKAS, A.; DENG, Y. Energy Saving in Papermaking through Filler Addition. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, p. 8430-8435, 2008.

DZIEWIĄTKA, K.; MATUSIK, J.; TRECZEK ZAJĄC, A.; CEMPURA, G. TiO₂-loaded nanotubular kaolin group minerals: The effect of mineral support on photodegradation of dyes as model pollutants. **Appl. Clay Sci.**, v. 232, p. 107123, 2023.

DZULKAFI, H. H.; AHMAD, F.; ULLAH, S.; HUSSAIN, P.; MAMAT, O.; MEGAT-YUSOFF, P. S. M. Effects of talc on fire retarding, thermal degradation and water resistance of intumescent coating. **Applied Clay Science**, v. 146, p. 350-361, 2017.

EL-SHERBINY, S.; EL-SHEIKH, S. M.; BARHOUMB, A.; DENG, Y. Effects of cationic surfactant during the precipitation of calcium carbonate nanoparticles on their size,

morphology, and other characteristics. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 422, n.3, p. 44-49, 2013.

Erhardt, D., Mecklenburg, M.F. Accelerated vs Natural Aging: Effect of Aging Conditions on the Aging Process of Cellulose. **MRS Online Proceedings Library** 352, 247–270, 1995.

EROGLU, H.; USTA, M. Dolgu maddeleri. **Kağıt ve Karton Üretim Teknolojisi**. Selüloz ve Kağıt Sanayi Vakfı, v. 1, p. 44–72, 2004.

FAIRCHILD, Mark D. **Color Appearance Models**. 3. ed. Chichester: Wiley, 2013.

FARMER, V. C. The Infrared Spectra of Minerals. **London: Mineralogical Society**, 1974.

FARNOOD, R. Optical properties of paper: theory and practice. **Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry**, University of Toronto, 25 fev. 2009.

FELLER, R. L. **Comments on the measurement of “yellowness” in pulp and paper**. In: The Book and Paper Annual. Vol. 6. The American Institute for Conservation, 1987.

FELLER, Robert L. Accelerated Aging: Photochemical and Thermal Aspects. **Research in Conservation**, v. 4. Marina del Rey, CA: Getty Conservation Institute, 1994.

FERRETTI, M. Princípios e aplicações de espectroscopia de fluorescência de Raios X (FRX) com instrumentação portátil para estudo de bens culturais. **Revista CPC**, n. 7, p. 74–98, 2009.

GANTENBEIN, D.; SCHOELKOPF, J.; HUNZIKER, P.; MATTHEWS, G. P.; GANE, P. A. C. Efficiency of colloidal pitch adsorption onto phyllosilicates: comparing talc, chlorite and pyrophyllite. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, v. 24, n. 4, p. 448-458, 2009.

GANTENBEIN, D.; SCHOELKOPF, J.; MATTHEWS, G. P.; GANE, P. A. C. Determining the size distribution-defined aspect ratio of platy particles. **Applied Clay Science**, v. 53. P. 544-552, 2011.

GAO, R. et al. Kaolin-based coatings for high reflectance. **Cellulose**, v. 21, p. 123–135, 2014.

GAO, Y.; Qin, M.; LI, C.; Yu, H.; ZHANG, F. Control of sticky contaminants with cationic talc in deinked pulp. **BioResources**, v. 6, p. 1916-1925, 2011.

Gardolinski, J.E.; Wypych, F.; Cantão, M.P., **Esfoliação e hidratação da caulinita após intercalação com uréia**, **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 761-767, 2001.

GESSESE, G. D.; BELL, J. M.; HE, X. On the analysis of diffuse reflectance measurements to estimate the optical band gap energy of semiconductors. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 119, 2020.

GOMES, M. T. O.; FERNANDES, P. C. S.; VALENÇA, A. C. V. **Caulim para revestimentos de papéis e cartões**, BNDES, 1996.

GRIBBLE, C. M.; MATTHEWS, G. P.; GANTENBEIN, D.; TURNER, A.; SCHOELKOPF, J.; GANE, P. A. C. Adsorption of surfactant-rich stickies onto mineral surfaces. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 352, p. 483–490, 2010.

GULLICHSEN, J. Titanium dioxide. In: GULLICHSEN, J.; PAULAPURO, H. (Ed.). **Papermaking Science and Technology. Vol. 11: Pigment Coating and Surface Sizing of Paper. Chapter 8**, Finnish Paper Engineer's Association and TAPPI, p. 14-18, 61-66, 2000.

GUTIÉRREZ, A.; DEL RÍO, J. C.; MARTÍNEZ, A. T. Microbial and enzymatic control of pitch in the pulp and paper industry. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 82, p. 1005-1018, 2009.

HÄGGBLUM-AHNGER, U.; KOMULAINEN, P. **Kemiallinen metsäteollisuus II: Paperin ja kartongin valmistus**. 5. ed. Jyväskylä: Opetushallitus, 2003.

HARRIS, D. C. **Quantitative chemical analysis**. 8. ed. [S.l.]: W. H. Freeman and Company, p. 719, 2010.

HARVEY, D. **Modern analytical chemistry**. New York: McGraw-Hill Higher Education, 2000. 798 p.

HE, K.; YAN, M.; HUANG, Z.; ZENG, G.; CHEN, A.; HUANG, T.; PENG, M.; CHEN, G. Lignosulfonate functionalized kaolin Ag hybrid catalyst for highly effective dye decolorization. **Appl. Clay Sci.**, v. 171, p. 38-47, 2019.

HE, P.; BITLA, S.; BOUSFIELD, D.; TRIPP, C. P. Raman spectroscopic analysis of paper coatings. **Applied Spectroscopy**, v. 56, n. 9, p. 1115-1121, 2002.

HEO, M. B.; et al. Oral toxicity of titanium dioxide P25 at repeated dose 28-day and 90-day in rats. **Particle and Fibre Toxicology**, v. 17, n. 1, p. 34, 2020.

HOU, B.; NIU, J.; ZHANG, L.; DING, H.; QIN, F.; LI, Y.; QIN, S.; LU, A.; ZUO, H. High-pressure structural evolution of talc investigated by X-ray diffraction, infrared spectroscopy, and density functional theory calculations. **Applied Clay Science**, p. 108119, 2026.

HOWARD, K. W.; HODGSON, K. T. **Influence of Pigment Packing Behavior on the Adhesive Requirements of Aqueous Paper Coatings**. *J. Coat. Technol. Res.*, v. 12, p. 237–245, 2015.

HU, X.; LI, C.; SONG, J.; ZHENG, S.; SUN, Z. Hierarchical assembly of visible-light-driven Bi₂MoO₆/TiO₂/sepiolite composite for effective formaldehyde removal. **Applied Clay Science**, p. 106590, 2022.

HUBBE, M. A.; GILL, R. A. Fillers for Papermaking: A Review of their Properties, Usage Practices, and their Mechanistic Role. **BioResources**, v. 11, n. 1, p. 2886-2963, 2016.

HUGGENBERGER, L.; NEUBOLD, H. B. **Natural ground calcium carbonate as coating pigment and filler in pigments for paper**. Atlanta: Tappi Press, 1998.

International Commission on Illumination (CIE), Colour-matching functions of CIE 1931 standard colorimetric observer, **CIE**, Vienna, 2019.

JENKINS, R.; SNYDER, R. L. **Introduction to X-ray Powder Diffractometry**, v.138 in *Chemical Analysis*. John Wiley & Sons, Inc 1996.

JENKINS, R.; GOULD, R. W.; GEDCKE, D. **Quantitative X-ray spectrometry**. 2. ed. New York: CRC Press, 1995.

JORDAN, B. Brightness: Basic principles and measurement. In: DENCE, C. W.; REEVE, D. W. (Ed.). *Pulp bleaching: Principles and practice*. Georgia: **TAPPI PRESS**, p. 695-716, 1996.

KALLIO, T.; KEKKONEN, J.; STENIUS, P. Acid/Base Properties and Adsorption of an Azo Dye on Coating Pigments. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 27, p. 825-834, 2006.

- KAN, C. S.; KIM, L. H.; LEE, D. I. et al. In: **Proceedings of TAPPI Coating Conference**, Nashville, TN, USA, p. 49-58, 1996.
- KARLSSON, H. L.; et al. Size-dependent toxicity of metal oxide particles—a comparison between nano- and micrometer size. **Toxicology Letters**, v. 188, n. 2, p. 112-118, 2009.
- KEBEL, H. L. Gypsum Plasters and Wallboards. In: CARR, D. D. (Ed.). **Industrial Minerals and Rocks**. 6. ed. Society for Mining, **Metallurgy, and Exploration**, p. 325-336, 1994.
- KLEIN, C.; HURLBUT, C. S. **Manual of Mineralogy**. 21. ed. New York: John Wiley & Sons, 1999.
- KLOCK, U.; ANDRADE, A. S.; HERNANDEZ, J.A. **Manual Didático: Polpa e Papel**. 3^a ed. rev. Curitiba: UFPR, p. 118, 2013.
- KOCUREK, J. Pulp and Paper Manufacture Volume 8: **Coating, Converting, and Specialty Processes**. Savannah, GA, U.S.A.: Herty Foundation Research & Development Center. The United States, Canada: The Joint Textbook Committee of The Paper Industry, 1990.
- KOLAR, J.; STRLIČ, M. Ageing and stabilization of paper. **Journal of Cultural Heritage, Amsterdam**, v. 5, n. 1, p. 21–30, 2005.
- KOLAR, JANA. "**Mechanism of Autoxidative Degradation of Cellulose**", vol. 18, no. 4, p. 163-176, 1997.
- KOWALSKI, A.; BOUCHARD, D.; ALLEN, L. H.; LARIN, Y.; VADAS, O. Pitch Expert: a problem-solving system for kraft mills. In: **Proceedings of the International Joint Conference on Artificial Intelligence (IAAI)**, p. 75-94, 1993.
- KRYSZTOF, M.; OLEJNIK, K.; KULPIŃSKI, P.; ERDMAN, A.; SAŚIADEK, E. A comparative study of the effect of cellulose-based deep coating and pulp refining on the structural and mechanical properties of paper. **BioResources**, v. 16, n. 3, p. 5376-5389, 2021.
- KUBELKA, P.; MUNK, F. Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche. **Zeitschrift für Technische Physik**, v. 12, p. 593–601, 1931.
- KUMAR, D.; CHANDRA, R. Biodegradation and toxicity reduction of pulp paper mill wastewater by isolated laccase producing *Bacillus cereus* AKRC03. **Cleaner Engineering and Technology**, v. 4, 100193, 2021.
- KUMAR, N.; BHARDWAJ, N. K.; CHAKRABARTI, S. K. Influence of pigment blends of different shapes and size distributions on coated paper properties. **Journal of Coatings Technology and Research**, v. 8, n. 5, p. 605, 2011.
- LAMPE, W.; SPICAR, E. **The oxygen-free transformer reduced aging by continuous degassing**. Paper 12-05. CIGRÉ, 1976.
- LEE R., STACK, K., RICHARDSON, D., LEWIS, TREVOR., GARNIER, G. Multi-salt coagulation of soft pitch colloids. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 409, p. 74– 80, 2012.
- LEWAND, L. R.; GRIFFIN, P. J. How to reduce the rate of aging of transformer insulation. **NETA World**, p. 6-11, 1995.
- LEWIS, P. A. **Pigment Handbook Volume 1: Properties and Economics**. The United States: **John Wiley & Sons, Inc.**, p. 15-18, 1988.

- LI, C.; LIU, Q.; LEI, J.; ZHANG, Z.; FU, C.; PAN, F. Influence of mineral fillers properties on the bonding properties of bitumen mastics. **Construction and Building Materials**, v. 301, p. 126013, 2021.
- LIMAVERDE, M.S.V.; BERGERMAN, M.G.; DELBONI JR., H. **Avaliação de diferentes técnicas de análise de tamanho de partículas para amostras finas de minério de cobre**. In: Encontro nacional de tratamento de minérios e metalurgia extrativa, 25., 2013, Goiânia. Anais... Pires do Rio: Gráfica e Editora Pires do Rio Ltda-ME, 2013. 618 p.
- LIU, K.; ZHAO, G.; HE, B.; CHEN, L.; HUANG, L. Immobilization of lipase on chitosan beads for removal of pitch particles from whitewater during papermaking. **BioResources**, v. 7, n. 4, p. 5460-5468, 2012.
- LOBATO, E. M. C.; SÁ, P. G. **Talco: mineralogia e principais usos**. Relatório técnico interno. Belo Horizonte: Magnesita S.A., 2001.
- LOURENÇO, A.; GOMINHO, J.; FERREIRA, M.; PEREIRA, H.. **Estudo do efeito da aplicação enzimática no retardar do envelhecimento do papel**. Centro de Estudos Florestais, Instituto Superior de Agronomia, Universidade Técnica de Lisboa, 2005.
- LUNDGAARD, L. E.; HANSEN, W.; LINHJELL, D.; PAINTER, T. J. Aging of oil-impregnated paper in power transformers. **IEEE Transactions on Power Delivery**, v. 19, n. 1, p. 230-239, 2004.
- LUO, M. R.; CUI, G.; LI, C. Uniform colour spaces based on CIECAM02 colour appearance model. **Color Research and Application**, v. 31, n. 4, p. 320–330, 2006.
- LUO, Y.; LIU, Y.; WANG, D.; LIU, L.; GAO, X.; ZHANG, Q.; ZHANG, J. Research on UV aging evolution mechanism of metakaolin base geopolymer coatings. **Constr. Build. Mater.**, v. 416, p. 134935, 2024.
- LUZ, A. B.; DAMASCENO, E. C. Caulim: Um mineral industrial importante. **Tecnologia Mineral**, v. 65, Centro de Tecnologia Mineral, p. 29, 1993.
- MALLA, P. B. (ed.). **Pigments for Paper and Paperboard**. Atlanta: TAPPI Press, 2024.
- MAO, S.; ZHA, J.; HU, Y.; CHEN, Q.; ZHANG, J.; LUO, X. Research progress of TiO₂ modification and photodegradation of organic pollutants. **Inorganics**, v. 12, p. 178, 2024.
- MARGUTTI, S.; CONIO, G.; CALVINI, P.; PEDEMONTE, E. Hydrolytic and oxidative degradation of paper. **Restaurator**, v. 22, p. 67-83, 2001.
- MARTINS, F.; CARVALHO, A. Influência de minerais lamelares em revestimentos de papel. **Journal of Paper Science**, v. 12, p. 145–152, 2021.
- MARTIRES, R. A. C. **Caulim**. Sumário Mineral/DNPM, p. 10, 2008.
- MÁRTIRES, R. A. C., **Caulim**. In: **Economia Mineral do Brasil**. Brasília-DF: DNPM, p.474- 483, 2009.
- McCRAITH, I. **Preventive Conservation: Environmental factors and deterioration**. 2002.
- MICHALSKI, S. Double the life for each five-degree drop, more than double the life for each halving of relative humidity. In: **ICOM-CC—International Council of Museums, Committee for Conservation**, Thirteenth Triennial Meeting, Rio de Janeiro, 22–27 Sept. 2002. London: James & James, 2002.

MILLS, A.; HARGREAVES, J. S. L. Photocatalytic oxidation of organic compounds in aqueous suspensions of titanium dioxide. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Lausanne**, v. 108, n. 1, p. 1–35, 1997.

MINOLTA. **Precise color communication: Color control from perception to instrumentation**, p. 59, 1998.

MOKHTAR, A.; ABDELKRIM, S.; HACHEMAOUI, M.; ADJDIR, M.; ZAHRAOUI, M.; BOUKOUSSA, B. Layered silicate magadiite and its composites for pollutants removal and antimicrobial properties: A review. **Applied Clay Science**, p. 105823, 2020.

MOLINARI, C.; ARDIT, M.; VERUCCHI, D.; TINTORRI, A.; MIGLIORI, M.; TOSCHI, T.; GUARINI, G.; CONTE, S.; ZANELLI, C.; CRUCIANI, G.; DONDI, M. Effect of micronisation on colour and optical properties of ceramic colourants for inkjet printing. **Ceram. Int.**, v. 49, p. 28465–28473, 2023.

MOLINARI, C.; ARDIT, M.; VERUCCHI, D.; TINTORRI, A.; MIGLIORI, M.; TOSCHI, T.; GUARINI, G.; CONTE, S.; ZANELLI, C.; CRUCIANI, G.; DONDI, M. Effect of micronisation on colour and optical properties of ceramic colourants for inkjet printing. **Ceramics International**, v. 49, p. 28465–28473, 2023.

MONTE, M. B. M.; PAIVA, P. R. P.; TRIGUEIRO, F. E. Técnicas alternativas para modificação do caulim. Centro de Tecnologia Mineral, - CETEM, 2003. 48 p. Disponível em: <http://mineralis.cetem.gov.br/bitstream/cetem/1615/1/Tecnicas_alternativas_para_modificacao_do_caulim.pdf>. Acesso em: 28 jun. 2024.

MORSY, F. A.; EL-SHERBINY, S. Mechanical properties of coated paper: influence of coating properties and pigment blends. **Journal of Materials Science**, v. 39, n. 24, p. 7327–7332, 2004.

Murray HH. Applied clay mineralogy: occurrences, processing and applications of kaolins, bentonites, palygorskite–sepiolite, and common clays. *Developments in Clay Science*, vol. 2. **Amsterdam: Elsevier**, 2007.

MURRAY, H. H.; LYONS, S. C. **Correlation of paper coating quality with degree of perfection of kaolinite**, **Clays and Clays Minerals**, v.4, p. 31, 1958.

MURRAY, H. H.; LYONS, S. C. Further correlation of kaolinite crystallinity with chemical and physical properties, **Clays and Clays Minerals**, Vol.6, p.11, 1960.

MURRAY, H. **Kaolin Applications. Developments in Clay Science**. Chapter 5, v. 2, 2006.

NAIT LARBI, S.; MOUDOUD, M.; HEDIR, A.; LAMROUS, O.; DURMUS, A.; CLARK, D. Characterization of PVC/CaCO₃ nanocomposites aged under the combined effects of temperature and UV-radiation. **Materials**, v. 18, p. 4001, 2025.

NINNESS, B. J.; BOUSFIELD, D. W.; TRIPP, C. P. Formation of a thin TiO₂ layer on the surfaces of silica and kaolin pigments through atomic layer deposition. **A: Physicochem Eng Aspect**, v. 214, p. 195–204, 2003.

OANCEA, A. V.; BODI, G.; CERNESCU, A.; SPIRIDON, I.; NICOLESCU, A.; DROBOTĂ, M.; COTOFANA, C.; SIMIONESCU, B. C.; OLARU, M. Protective coatings for ceramic artefacts exposed to UV ageing. **npj Mater. Degrad.**, v. 7, n. 21, 2023.

OHENOJA, K.; ILLIKAINEN, M. Effect of operational parameters and stress energies on stirred media milling of talc. **Powder Technology**, v. 283, p. 254–259, 2015.

OLIVEIRA, M. P. **Materiais compósitos à base de gesso contendo EVA (Etileno Acetato de Vinila) e Vermiculita: otimização de misturas e propriedades termomecânicas**. 2009. 216 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

PAPINI, C. J. **Estudo comparativo de métodos de determinação do tamanho da partícula**. 2003. 129 f. Dissertação (Mestrado), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

PAULER, N. **Paper optics**. Suécia: AB Lorentzen & Mettre, [s.d.]. 93 p.

PAVIA, D. L. et al. **Introduction to Spectroscopy**. 5. ed. Boston: Cengage Learning, 2015.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIS, G. S. **Introduction to Spectroscopy: a guide for students os organic chemistry**. 4ª ed. Thomson Learning, 2009.

Pereira, A. P. **Influência da adição de lignina no envelhecimento de tinta de demarcação asfáltica viária**. 2018. Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia, 2018.

PICKERING Jr., S. M.; MURRAY, H. H. Clays – Kaolin. In: CARR, D. D. (Ed.). **Industrial Minerals and Rocks**. 6. ed. Littleton, Colorado: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc., 1994.

POINTER, M. R.; ATTRIDGE, G. G. Colour appearance model performance. **Color Research and Application**, v. 23, n. 1, p. 52–54, 1998.

PONTES, I. F., ALMEIDA, S. L. M. Talco. In: LUZ, A. B. da; LINS, F. A. F. (Ed.). **Rochas e minerais industriais: usos e especificações**. Rio de Janeiro: [s.n], cap. 29, 607, p. 628, 2005.

PORCK, H. J.; TEYGELER, R. Preservation Science Survey. Washington, DC: **Council on Library and Information Resources**, 2000.

QIU, F.; WANG, M.; HAO, Y.; GUO, S. The effect of talc orientation and transcrystallization on mechanical properties and thermal stability of the polypropylene/talc composites. **Composites Part A**, 2013.

RAGI, S.; FRANCY, A.; PEER MOHAMED, A.; ANANTHAKUMAR, S. Processing of kaolin micro composite functional fillers for enhancing the near-IR reflective performance of polyurethane resin coatings. **Applied Clay Science**, v. 250, p. 107221, 2024.

RAKESH, R.; RAGI, T. M.; FRANCY, A.; PEER MOHAMED, A.; ANANTHAKUMAR, S. Surfactants aided bleaching of raw kaolin. **Applied Clay Science**, v. 271, p. 107794, 2025.

RANDRUP, R. G. Química da parte úmida da máquina de papel Parte I: Estrutura química dos principais componentes do papel. **O Papel**, v. 52, n. 7, p. 41-51, 1991.

REGONINI, D.; BOWEN, C. R.; JAROENWORALUCK, A.; STEVENS, R. A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO₂ nanotubes. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 74, p. 377-406, 2013.

RISSA, K.; LEPISTÖ, T.; VÄHÄ-NISSI, M. et al. **Nordic Pulp & Paper Research Journal**, v. 15, n. 5, p. 357, 2000.

RIVERO, L. F. Fabricación de productos de base yeso y sus aplicaciones industriales. **Boletim de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 36, n. 6, p. 591-598, 1997.

ROSA, C. et al. Construção de espectrofotômetro visível para fins didáticos. **Journal of Exact Sciences**, v. 21, n. 1, p. 20-25, abr.-jun. 2019.

ROTHON, R.; PAYNTER, C. Preenchimentos de carbonato de cálcio. Em: Rotheron, R. (eds) Preenchimentos para Aplicações em Polímeros. Polímeros e Compósitos Poliméricos: Uma Série de Referência. **Springer**, 2017.

RUDMIN, M.; RUBAN, A.; DEEVA, E.; KHITRIN, I. Clay minerals in methane seep sediments of the Laptev Sea (Arctic): diagenetic transformations and buffering functions. **Applied Clay Science**, p. 108092, 2025.

SABEDOT, S. **Avaliação espectro-colorimétrica de caulins da Jazida Morro Felipe-AP**. 1997. 150 f. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Porto Alegre, 1997.

SAIKIA, N. J.; BHARALI, D. J.; SENGUPTA, P.; BORDOLOI, D.; GOSWAMEE, R. L.; SAIKIA, P. C.; BORTHAKUR, P. C. Characterization, beneficiation and utilization of a kaolinite clay from Assam, India. **Applied Clay Science**, v. 24, n. 1–2, p. 93-103, 2003.

SANTOS, P. S. **Caulins para papel, Ciência e Tecnologia de Argilas**. Vol. 2, 2. ed. ampliada e revisada. São Paulo: Editora Edgard Blucher Ltda, p. 544-582, 1992.

SAUNDERS, D., The effect of light on paintings: UV, visible and infrared radiation, **Natl. Gallery Tech. Bull.** 23 (2002) 25–39.

SCHANDA, J. (ed.). **Colorimetry: Understanding the CIE System**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2007. 496 p.

SCHEDL, A.; ZWECKMAIR, T.; KIKUL, F.; HENNIGES, U.; ROSENAU, T.; POTTHAST, A. Aging of paper – Ultra-fast quantification of 2,5-dihydroxyacetophenone, as a key chromophore in cellulose, by reactive paper spray-mass spectrometry. **Talanta**, v. 167, p. 672-680, 2017.

SHARMA, Gaurav. **Digital Color Imaging Handbook**. Boca Raton: CRC Press, 2003.

SHIMABUKURO, N. T.; BALTAR, C. A. M.; VIDAL, F. W. H. **Beneficiamento de talco; estudos em usina piloto**. 1979.

SHREVE, R. N.; BRINK JR., J. A. **Indústrias de Processos Químicos**. 4. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1980.

SILVA, J. M. da; UEMOTO K. L. **Caracterização de tintas látex para construção civil: diagnóstico do mercado do estado de São Paulo**. Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP. Departamento de Construção Civil. São Paulo, 2005.

SILVA, L. F. da; MENDES, J. R.; ALMEIDA, M. T. Avaliação da degradação de papéis submetidos a ensaios de envelhecimento acelerado. **Revista Brasileira de Engenharia e Sustentabilidade**, v. 7, n. 2, p. 60-71, 2021.

SILVA, Sebastião Pereira da. **Geologia do Caulim**, 2. ed. Belém: DNPM 5° DS/DNPM, 1993. 18 p. il.

- SINGH, N. B.; MIDDENDORF, B. Calcium sulphate hemihydrate hydration leading to gypsum crystallization. **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**, v. 53, p. 57-77, 2007.
- SKOOG, D. A., HOLLER F. J., NIEMAN T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5 ed. Porto Alegre: Bookman, cap. 13, p. 276-281, 2002.
- SMITH, B. C. **Infrared Spectral Interpretation: A Systematic Approach**. 1. ed. Boca Raton: CRC Press, 1999.
- SMITH, C. A. Calcium carbonate as a pigment for paper coating: a review of the properties and applications with particular reference to the paper industry. **Pigment & Resin Technology**, v. 11, n. 11, p. 15-16, 1982.
- SMOOK, G. A. **Handbook for pulp & paper technologists**. 3. ed. Vancouver: Angus Wilde Publications, 2002.
- SOARES, J. A. **Propriedades do papel de impressão**. São Paulo: Rossi Tecnologia Gráfica Ltda., 2017. Disponível em: <https://silo.tips/download/propriedades-do-papel-de-impressao>. Acesso em: 16 mai. 2024.
- SOLER, J.; COLOM, J. F. **Durabilidad de los papeles reciclados**. In: **Curso visión actual de las tecnologías relacionadas com el destintado del papel**. Espanha, p.8, 1999.
- SÖNMEZ, S.; ÖZDEN, Ö. **Pigments used in the coating of paper and cardboards**. 2018.
- STUART, B. H. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications**. Chichester: John Wiley & Sons, 2004. (Analytical Techniques in the Sciences – AnTs Series).
- SZCZEPANIK, B. Photocatalytic degradation of organic contaminants over clay–TiO₂ nanocomposites: A review. **Applied Clay Science**, v. 141, p. 227–239, 2017.
- TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP & PAPER INDUSTRY (TAPPI). **TAPPI T 453 sp-19: Effect of dry heat on properties of paper and board**. Atlanta: TAPPI Press, 2019. Norma revisada e republicada como ANSI/TAPPI T 453 sp:2013(R2024).
- TOM, J. UV-Vis spectroscopy: Principle, strengths and limitations and applications. **Technology Networks**, [S.l.], jun. 2021, p. 1-20. Disponível em: <<https://www.technologynetworks.com/analysis/articles/uv-vis-spectroscopy-principle-strengths-and-limitations-and-applications-349865>>. Acesso em: 04 mai. 2024.
- TUTUS, A.; KILLI, U.; CICEKLER, M. Evaluation of eggshell wastes in office paper production. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 12, n. 4, p. 1115-1124, 2022.
- TUTUS, A.; KILLI, U.; GÜNDEREN, F.; ÇİÇEKLER, M. **A research on coated cardboard production**. In: **International Artvin Symposium**, Artvin, Türkiye, pp. 937-948, 2018.
- Úngar, T. Dislocation densities, arrangements and character from X-ray diffraction experiments. **Materials Science and Engineering A**, 309-310, pp.14-22, 2001.
- VÄHÄ-NISSI, M.; RISSA, K.; RINTANEN, J.; et al. In: **Proceedings of TAPPI Coating Conference**, Washington, DC, USA, 2000. p. 271–283. TAPPI Press
- VÄHÄ-NISSI, M.; SAVOLAINEN, A. In: **Proceedings of TAPPI Coating Conference**, Toronto, ON, Canada, 1999. p. 287–299. TAPPI Press.

VOGUEL, A. I. **Química Analítica Qualitativa**. 5 ed. São Paulo: Mestre Jou. cap. 3, p. 240, 1981.

WANG, S.; IHALAINEN, P.; JÄRNSTRÖM, J.; PELTONEN, J. The effect of base paper and coating method on the surface roughness of pigment coatings. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 30, n. 6, p. 961-968, 2009.

WESOLOWSKI, M. Thermal decomposition of talc: a review. **Thermochimica Acta**, v. 78, p. 395-421, 1984.

WINKLER, J. **Titanium Dioxide: Production, Properties and Effective Usage**. 2. ed. Revised Edition. Hannover, Germany: Vincentz Network, 2014

WYPYCH, G. **Handbook of Fillers**. 4. ed. Toronto: ChemTec Publishing, 2016.

Wyszecki, G., Stiles, W.S., Color Science: Concepts and Methods, Quantitative Data and Formulae, 2nd ed., **Wiley**, New York, 2000.

X. Wang, H. Ding, Z. Xu, J. Zhang, Y. Yao, Preparation of a UV anti-aging and superhydrophobic self-cleaning coating by loading nano-rutile on sericite and being modified with HDTMS, **Appl. Clay Sci.** v. 247, p. 107212, 2024.

XIAO, H.; ZHAO, G.; LI, J.; HE, B. Hydrophobically associating polyethylenimine for controlling dissolved and colloidal substances of alkaline peroxide mechanical pulp. **BioResources**, v. 9, p. 1121-1131, 2014.

YU, J.; JIANG, F.; LIU, J.; WANG, T.; ZHANG, X.; ZHANG, Q.; ZHANG, R.; WU, Q.; HU, Q.; YU, Y.; FENG, G. Coloring and near-infrared reflection performance of low-temperature synthesized novel (Cr,V)-ZrSiO₄ jewel green pigments. **Ceramics International**, 2023.

YUAN, H.; GARVER, T.; SEDGWICK, G. Spectroscopic methods for monitoring pulp bleaching processes. **Pulp & Paper Canada**, v. 107, p. 49-51, 2006. Disponível em: <<https://www.researchgate.net/publication/267217369>>. Acesso em: 20 jun. 2024.

ZERVOS, S. Natural and accelerated ageing of cellulose and paper: a literature review. In: LEJEUNE, A.; DEPREZ, T. (eds.). **Cellulose: Structure and Properties, Derivatives and Industrial Uses**. New York: Nova Publishing, 2010. p. 155-203.

ZERVOS, S.; MOROPOULOU, A. Cotton cellulose ageing in sealed vessels: kinetic model of autocatalytic depolymerization. **Cellulose**, v. 12, n. 5, p. 485-496, 2005.

ZHEVTUN, I. G.; MIKHAILOV, M. M.; GORDIENKO, P. S.; KULCHIN, Y. N.; YARUSOVA, S. B.; LAPIN, A. N.; YURYEV, S. A.; SUBBOTIN, E. P. Reflectivity and radiation resistance of calcium carbonate (calcite). **Optical Materials**, p. 116040, 2024.

ZOU, X.; GURNAGUL, N.; UESAKA, T.; BOUCHARD, J. Accelerated aging of papers of pure cellulose: mechanism of cellulose degradation and paper embrittlement. **Polymer Degradation and Stability**, v. 43, p. 393-402, 1994.

ZOU, X.; UESAKA, T.; GURNAGUL, N. Predictions of paper permanence by accelerated aging I. Kinetic analysis of the aging process. **Cellulose**, v. 3, p. 243-267, 1996a.

ZOU, X.; UESAKA, T.; GURNAGUL, N. Predictions of paper permanence by accelerated aging II. Comparison of the predictions with natural aging results. **Cellulose**, v. 3, p. 269-279, 1996b.

APÊNDICE A - Código que Converte arquivos de Absorbância do UV-Vis e os decompõe nas Cores perceptíveis aos olhos humanos.

1. Execute o código no Google Colab (Botão Play);
 2. O programa pedirá automaticamente o arquivo em *.txt* (IMPORTANTE: o arquivo SEM CABEÇARIO);
- * Arquivo *.txt* com duas colunas separadas por tabulação
 - * Primeira coluna: comprimentos de onda (nm)
 - * Segunda coluna: valores de absorbância (0-1)
3. Serão gerados 3 arquivos: (i) cor percebida; (ii) espectros; (iii) decomposição das cores;
 - Coordenadas de cor CIE 1931
 - Valores sRGB (0-1 e 0-255)
 - Parâmetros colorimétricos completos

```
import numpy as np
import pandas as pd
import matplotlib.pyplot as plt
from matplotlib.patches import Rectangle
import colour

# =====
# Parte 1: Importar e plotar dados espectrais
# =====

def import_and_plot_spectrum(file_path):
    """
    Importa arquivo de absorbância normalizada (0-1) e plota os espectros
    Parâmetros:
    file_path: caminho do arquivo .txt
    Retorna:
    tuple: (wavelengths, absorbance, reflectance)
    """
    # Carregar dados (formato: wavelength \t absorbance)
    data = pd.read_csv(file_path, sep='\t', header=None, names=['wavelength', 'absorbance'])

    # Converter para reflectância (normalizada 0-1)
```

```

data['reflectance'] = 1 - data['absorbance']

# Plotar
plt.figure(figsize=(10, 6))
plt.plot(data['wavelength'], data['absorbance'], 'r-', label='Absorbância')
plt.plot(data['wavelength'], data['reflectance'], 'b-', label='Reflectância')
plt.title('Espectros UV-Vis Normalizados')
plt.xlabel('Comprimento de Onda (nm)')
plt.ylabel('Valor Normalizado (0-1)')
plt.legend()
plt.grid(True)
plt.savefig('espectros.png', dpi=300)
plt.show()

return data['wavelength'].values, data['absorbance'].values, data['reflectance'].values

# =====

# Parte 2: Converter para cor e plotar resultado
# =====

def convert_to_color(wavelengths, reflectance):
    """
    Converte espectro para cor perceptível

    Parâmetros:
    wavelengths: array de comprimentos de onda
    reflectance: array de valores de reflectância (0-1)

    Retorna:
    dict: Dados de cor (XYZ, xyY, sRGB)
    """

    # Carregar dados CIE
    cmfs = colour.MSDS_CMFS['CIE 1931 2 Degree Standard Observer']
    illuminant = colour.SDS_ILLUMINANTS['D65']

    # Interpolador para resolução de 1nm (380-780nm)
    wl_full = np.arange(380, 781)
    rf_interp = np.interp(wl_full, wavelengths, reflectance, left=0, right=0)

```

```

# Criar distribuição espectral
sds = colour.SpectralDistribution(
    dict(zip(wl_full, rf_interp)),
    name='Amostra'
)
# Calcular valores de cor (já considera escala 0-1)
XYZ = colour.sd_to_XYZ(sds, cmfs, illuminant)
xyY = colour.XYZ_to_xyY(XYZ)
RGB = colour.XYZ_to_sRGB(XYZ / 100) # Divisão por 100 mantida para normalização
RGB_clipped = np.clip(RGB, 0, 1)
# Plotar cor
plt.figure(figsize=(6, 6))
plt.gca().add_patch(Rectangle((0.2, 0.2), 0.6, 0.6, color=RGB_clipped))
plt.text(0.5, 0.1, fsRGB: ({RGB_clipped[0]:.3f}, {RGB_clipped[1]:.3f},
{RGB_clipped[2]:.3f})),
        ha='center', fontsize=12)
plt.text(0.5, 0.05, fHEX:
# {int(RGB_clipped[0]*255):02X} {int(RGB_clipped[1]*255):02X} {int(RGB_clipped[2]*255):02X}',
        ha='center', fontsize=12)
plt.title('Cor Percebida')
plt.axis('off')
plt.savefig('cor_percebida.png', dpi=300)
plt.show()
return {
    'XYZ': XYZ,
    'xyY': xyY,
    'sRGB': RGB_clipped,
    'sRGB_255': (int(RGB_clipped[0]*255), int(RGB_clipped[1]*255),
int(RGB_clipped[2]*255)),
    'HEX':
f'#{int(RGB_clipped[0]*255):02X} {int(RGB_clipped[1]*255):02X} {int(RGB_clipped[2]*255):02X}'
}

```



```
# =====
# Parte 3: Exportar decomposição de cores
# =====

def export_color_data(color_dict, output_file):
    """
    Exporta dados de cor para arquivo TXT
    Parâmetros:
    color_dict: dicionário com dados de cor
    output_file: nome do arquivo de saída
    """
    with open(output_file, 'w') as f:
        f.write("DECOMPOSIÇÃO DE CORES (Dados Normalizados 0-1)\n")
        f.write("=====\n\n")
        f.write("Valores CIE 1931 XYZ:\n")
        f.write(f" X: {color_dict['XYZ'][0]:.6f}\n")
        f.write(f" Y: {color_dict['XYZ'][1]:.6f}\n")
        f.write(f" Z: {color_dict['XYZ'][2]:.6f}\n\n")
        f.write("Coordenadas de Cromaticidade xyY:\n")
        f.write(f" x: {color_dict['xyY'][0]:.6f}\n")
        f.write(f" y: {color_dict['xyY'][1]:.6f}\n")
        f.write(f" Y: {color_dict['xyY'][2]:.6f}\n\n")
        f.write("Valores sRGB (0.0 - 1.0):\n")
        f.write(f" R: {color_dict['sRGB'][0]:.6f}\n")
        f.write(f" G: {color_dict['sRGB'][1]:.6f}\n")
        f.write(f" B: {color_dict['sRGB'][2]:.6f}\n\n")
        f.write("Valores sRGB (0 - 255):\n")
        f.write(f" R: {color_dict['sRGB_255'][0]}\n")
        f.write(f" G: {color_dict['sRGB_255'][1]}\n")
        f.write(f" B: {color_dict['sRGB_255'][2]}\n\n")
        f.write(f"Valor HEX: {color_dict['HEX']}\n")

# =====
```

```

# Programa Principal (Google Colab)

# =====

if __name__ == "__main__":
    # Instalar dependência necessária
    !pip install colour-science
    from google.colab import files
    # Configuração inicial
    input_file = "dados_absorbancia.txt"
    output_file = "decomposicao_cores.txt"
    # Fazer upload do arquivo
    print("=== PASSO 1: Faça upload do arquivo de dados ===")
    uploaded = files.upload()
    input_file = list(uploaded.keys())[0]
    # Parte 1: Importar e plotar
    print("\n=== PASSO 2: Plotando espectros ===")
    wl, abs, ref = import_and_plot_spectrum(input_file)
    # Parte 2: Converter para cor
    print("\n=== PASSO 3: Calculando cor percebida ===")
    color_data = convert_to_color(wl, ref)
    # Parte 3: Exportar dados
    print("\n=== PASSO 4: Exportando decomposição de cores ===")
    export_color_data(color_data, output_file)
    # Fazer download dos resultados
    files.download('espectros.png')
    files.download('cor_percebida.png')
    files.download(output_file)
    print("\nProcesso concluído! Os seguintes arquivos foram gerados:")
    print(f"- espectros.png: Gráfico dos espectros")
    print(f"- cor_percebida.png: Amostra de cor percebida")
    print(f"- {output_file}: Decomposição completa das cores")

```