

## Como as propriedades de superfície e barreira das folhas de celulose são afetadas pela adição de nanofibrilas?

Lívia Ribeiro Costa <sup>1\*</sup>; Lays Camila Matos <sup>2</sup>; Allan de Amorim dos Santos <sup>1</sup>; Breno Guimarães Oliveira <sup>3</sup>; Paulo Ricardo Gherardi Hein <sup>4</sup>; Gustavo Henrique Denzin Tonoli <sup>4</sup>

<sup>1</sup> Doutorandos do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira / Universidade Federal de Lavras; <sup>2</sup> Doutoranda do Programa de Engenharia de Biomateriais / Universidade Federal de Lavras; <sup>3</sup> Graduando em Engenharia Florestal / Universidade Federal de Lavras; <sup>4</sup> Professor do Departamento de Ciências Florestais / Universidade Federal de Lavras;

\*Autora correspondente: liribeirocosta@yahoo.com.br

**Resumo:** O objetivo deste estudo foi avaliar as propriedades de superfície e permeabilidade ao vapor de água de folhas reforçadas com diferentes quantidades de nanofibrilas. Nanofibrilas de celulose produzidas por processo mecânico foram combinadas na proporção de 0%, 2%, 5%, 8% e 10% com as fibras de celulose de *Eucalyptus* antes da produção das folhas. As amostras com 8% e 10% de nanofibrilas apresentaram ângulo de contato com a água de 36° e 43°, respectivamente, indicando que os tratamentos favoreceram a ligação entre fibras e as nanopartículas. Houve um aumento de 117% no ângulo de contato das amostras com 10% de nanofibrilas em relação as amostras sem adição de nanofibrilas. Não houve variação na taxa de permeabilidade ao vapor de água entre as amostras. A adição de nanofibrilas influenciou positivamente nas propriedades de superfície, aumentando a ligação entre as fibras da folha.

**Palavras-chave:** Papel, Celulose nanofibrilada, Ângulo de contato, Permeabilidade ao vapor de água.

### How surface properties and barrier of the cellulose sheets are affected by the addition of nanofibrils?

**Abstract:** The objective of this study was to evaluate the surface properties and permeability to water vapor of sheets reinforced with different amounts of nanofibrils. Cellulose nanofibrils produced by mechanical process were combined in the proportion of 0%, 2%, 5%, 8% and 10% with Eucalyptus cellulose fibers prior to the production of the cellulose sheets. The samples with 8% and 10% of nanofibrils had a contact angle with water of 36° and 43°, respectively, indicating that the treatments favored the bond between fibers and nanoparticles. There was a 117% contact angle increase of the samples with 10% of nanofibrils compared to samples without addition of nanofibrils. There was no change in the water vapor permeability rate between the samples. The addition of nanofibrils positively influenced the surface properties, increasing the bond between the fibers of the sheet.

**Keywords:** Paper, Cellulose nanofiber, Contact angle, Water vapor permeability.

## 1. INTRODUÇÃO

As nanofibrilas de celulose possuem inúmeras aplicações, dentre elas podemos citar a sua utilização como material de reforço em compósitos, como por exemplo na fabricação de papel (Hubbe, 2014). Ioelovich & Figovsky (2010) relatam que no processo de fabricação de papel é necessário a formação de ligações de hidrogênio entre as fibras fornecendo contato direto entre elas. No entanto, em papel pouco fibrilado, o formato das fibras dificulta a formação de tais ligações. Nanofibrilas de celulose têm sido adicionadas à composição do papel para preencher as lacunas entre as fibras e melhorar o contato entre elas.

Potulski et al. (2014) e Potulski et al. (2018) estudaram o efeito da incorporação de 1% a 6% microfibrilas de celulose nas propriedades mecânicas e propriedades ópticas e físicas do papel e relataram resultados promissores. Guan et al. (2019) incorporaram de 0% a 10% de nanofibrilas de celulose com fibras de bambu antes do processo de fabricação de papel *tissue* e observaram significativa melhora no comportamento de absorção de água e propriedades mecânicas do produto.

Em relação aos papéis reforçados com nanofibrilas, mais estudos são necessários para compreender melhor o efeito da adição de nanofibras nas propriedades de superfície, como o ângulo de contato com a água e a energia livre de superfície, como também nas propriedades de barreira, como a permeabilidade ao vapor de água. Tais propriedades são importantes em diversas aplicações e o estudo delas é necessário para correta utilização do produto final. Por exemplo, produtos sensíveis à variação de umidade como alimentos e medicamentos devem ser acondicionados em embalagens que proporcionem uma barreira à passagem de vapor de água.

Ainda não se estabeleceu a quantidade de nanofibrilas que devem ser adicionadas a folha para que suas ligações inter-fibras possam ser potencializadas. Diante do exposto, o objetivo deste estudo foi avaliar as propriedades de superfície e permeabilidade ao vapor de água de folhas reforçadas com diferentes quantidades de nanofibrilas de celulose.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Produção de nanofibrilas de celulose

Polpas comerciais branqueadas de *Eucalyptus* foram imersas durante três dias em água destilada na proporção de 2% em massa e submetidas a agitação mecânica, a fim de garantir o inchamento das fibras. Após completo inchaço e individualização, as fibras foram desfibriladas

mecanicamente em Microprocessador SuperMassColloider (Masuko Sangyo MKCA6-2) composto por um disco giratório a 1500 rpm e um disco fixo com uma abertura ajustável entre eles, para que ocorra a desfibrilação e obtenção das nanofibrilas de celulose por forças de cisalhamento entre as fibras e os discos (Fonseca et al., 2016). As nanofibrilas foram obtidas após 5 passagens pelo microprocessador.

## 2.2 *Preparação de folhas de celulose com adição de nanofibrilas*

Nanofibrilas de celulose nas proporções de 0%, 2%, 5%, 8% e 10% (em massa) foram adicionados diretamente na suspensão de celulose para formação das folhas. A confecção das folhas foi realizada segundo a norma T205 sp-02 (TAPPI, 2006), em uma estação formadora tipo Rapid-Köethen com área de 0,0201 m<sup>2</sup>. A gramatura nominal das folhas foi de aproximadamente 60 g/m<sup>2</sup>. As folhas foram prensadas e acondicionadas em ambiente climatizado (Temperatura: 23 ±1°C e UR: 50 ± 2%) por pelo menos 24 horas antes dos testes.

## 2.3 *Ângulo de contato e energia de superfície das folhas*

As medidas do ângulo de contato com a água foram avaliadas com base no método da gota séssil (Wiacek, 2015) por meio do analisador de forma de gota Kruss - DSA25 (Hamburgo, Alemanha). Uma gota de água foi depositada sobre a superfície da amostra através de uma seringa. Imagem da gota sobre a amostra foi capturada por uma câmera de vídeo e o sistema de análise de imagem determinou o ângulo de contato entre a gota de água e a superfície da folha.

A energia livre da superfície também foi realizada utilizando o mesmo equipamento do ângulo de contato. A contribuição polar e dispersiva para os valores de energia de superfície (mN/m) foi medida pelos ângulos de contato formados pelos solventes de água destilada, etilenoglicérol e dióxido de metano.

Três repetições (gotas) foram realizadas para cada tratamento (0%, 2%, 5%, 8% e 10%) sendo realizadas pelo equipamento 20 medições de ângulo por gota (10 medições/seg) conforme norma ASTM D7334-08 (ASTM, 2013).

## 2.4 *Teste de permeabilidade ao vapor d'água (PVA)*

O teste de permeabilidade ao vapor d'água foi realizado pelo método gravimétrico, segundo a norma ASTM E96-10 (ASTM, 2010). Amostras com 11 mm de diâmetro foram posicionadas cobrindo cápsulas contendo sílica gel. As cápsulas foram mantidas em dessecador hermético contendo solução salina saturada de cloreto de sódio, com umidade média de aproximadamente

75%. O vapor de água transferido através das folhas foi determinado pelo ganho de massa, analisado a cada 24 horas durante 7 dias. A taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPVA) foi calculada segundo a equação (1).

1

No qual: TPVA é a taxa de permeabilidade ao vapor de água ( $\text{g}/24\text{h}\cdot\text{m}^2$ );  $g/t$  é o coeficiente angular da reta do gráfico do ganho de massa em função do tempo e  $A$  é a área de permeação da amostra ( $\text{m}^2$ ).

### 3. RESULTADOS

A média e o desvio padrão do ângulo de contato das amostras de folhas com diferentes porcentagens de nanofibrilas são apresentados na Figura 1A. A linha tracejada indica a tendência crescente do ângulo de contato em relação ao aumento da quantidade de nanofibrilas. A Figura 1B apresenta a energia de superfície das amostras das folhas reforçadas com nanofibrilas obtida a partir da análise do ângulo de contato utilizando água destilada, etilenoglicérol e dióxido de metano. A energia de superfície é constituída pela componente dispersiva e polar.

Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente entre si segundo teste Tukey a 5% probabilidade.

**Figura 1.** Ângulo de contato e energia de superfície (componente dispersiva e polar) em função da porcentagem de nanofibrilas adicionadas como reforço na folha

A média e o desvio padrão da taxa de permeabilidade ao vapor de água é representado na Figura 2 para as amostras de folhas de celulose com diferentes porcentagens de nanofibrilas.

Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente entre si segundo teste Tukey a 5% probabilidade.

**Figura 2.** Taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPVA) das amostras de folhas de celulose reforçadas com nanofibrilas

### 4. DISCUSSÃO

Na Figura 1A apresenta a tendência de aumento do ângulo de contato a medida que aumentaram as quantidades de nanofibrilas reforçando os papéis. A adição de 8 e 10% de



nanofibras afetou o ângulo de contato. A adição de 10% de nanofibrilas ocasionou um aumento de 117% no ângulo de contato em relação à folha sem nanofibrilas, indicando que o tratamento melhorou a ligação entre fibras e nanopartículas. Por outro lado, o ângulo de contato não variou significativamente nas amostras com 0%, 2% e 5% de nanofibrilas.

Todos os resultados dos ângulos de contato foram menores que  $90^\circ$  (Figura 1A), indicando que são papéis hidrofílicos com elevada molhabilidade. Os ângulos de contato menores que  $90^\circ$  (líquido se espalha pela superfície) correspondem a elevada molhabilidade, enquanto os ângulos de contato maiores que  $90^\circ$  correspondem à baixa molhabilidade

A celulose e as hemiceluloses são carboidratos hidrofílicos devido à grande quantidade de grupos hidroxila e carboxila em suas estruturas. Apesar das nanofibrilas também serem materiais hidrofílicos, o aumento do ângulo de contato pela adição destas pode ser justificado pela capacidade de as mesmas formarem redes entrelaçadas, diminuindo assim os espaços vazios na folha e conseqüentemente havendo menor ângulo de contato com a água. De acordo com Xie et al. (2018) a propriedade de molhabilidade é um importante parâmetro para avaliar a capacidade de ligação entre fibras, assim as amostras com 8% e 10% de nanofibrilas tem maior capacidade de ligação entre as fibras em relação as amostras com 0, 2, e 5% de nanofibrilas.

Na Figura 1B, a folha sem adição de nanofibrilas tem maior energia de superfície e maior componente polar. Os resultados de energia de superfície e suas componentes dispersiva e polar (Figura 1B) corroboram com os resultados do ângulo de contato (Figura 1A), quanto mais hidrofílico a folha, maior a componente polar da energia livre superficial. Os grupos funcionais polares presentes no material interagem mais facilmente com as moléculas de água, ao contrário ocorre com o solvente diiodometano que é apolar (dispersivo). Xie et al. (2018) elucidaram que existem poucas literaturas sobre energia livre de superfície de fibras lignocelulósicas.

A taxa de permeabilidade ao vapor de água (Figura 2) não variou estatisticamente entre os tratamentos. A adição de nanofibrilas não afetou esta propriedade da folha, provavelmente a quantidade de nanofibrilas utilizadas neste estudo não foi suficiente para a alterar a taxa de permeabilidade ao vapor de água.

## 5. CONCLUSÕES

O ângulo de contato com a água e a energia livre de superfície da folha de celulose são influenciadas pela adição de nanofibrilas. Amostras com adição de 8% e 10% de nanofibras (em massa) apresentaram maior ângulo de contato, o que sugere melhor capacidade de ligação entre as fibras da folha. A taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPVA) dos papéis não foi afetada pela

adição de nanofibrilas.

## 6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira (DCF/UFLA), a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) - Código de Financiamento 001, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG).

## 7. REFERÊNCIAS

American Society for Testing and Materials. ASTM D7334-08: Standard Practice for Surface Wettability of Coatings, Substrates and Pigments by Advancing Contact Angle Measurement. West Conshohocken; 2013.

American Society for Testing and Materials. ASTM E96/E96M-10, Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials. West Conshohocken; 2010.

Fonseca CS, Silva TF, Silva MF, Oliveira, IRC, Mendes RF, Hein PRG, et al. Micro/nanofibrilas celulósicas de *Eucalyptus* em fibrocimentos extrudados. *Cerne* 2016; 22(1):59-68.

Guan M, An X, Liu H. Cellulose nanofiber (CNF) as a versatile filler for the preparation of bamboo pulp based tissue paper handsheets. *Cellulose* 2019; 26(4):2613-2624.

Hubbe, M. Prospects for maintaining strength of paper and paperboard products while using less forest resources: a review. *Bioresources* 2014; 9(1):1634-1763.

Ioelovich M, Figovsky O. Structure and properties of nanoparticles used in paper compositions. *Mechanics of Composite Materials* 2010; 46(4):435-442.

Potulski DC, Lopes MS, Muniz GIB de, Cerneiro ME, Andrade AS de. Influência da adição de celulose nanofibrilada (CNF) nas propriedades ópticas e físicas do papel. *Biofix Scientific Journal* 2018; 3(1):122-129.

Potulski DC, Muniz GIB de, Umberto Klock U, Andrade AS de. Influência da incorporação de celulose microfibrilada nas propriedades de resistência mecânicas do papel. *Sci. For.* 2014; 42(103):345-351.

Technical Association of the Pulp and Paper Industry. TAPPI - T205 sp-02: Forming handsheets for physical tests of pulp. Atlanta: Technical Divisions and Committees; 2001.

Xie J, Zhang H, An S, Qian X, Cheng H, Zhang F, et al. Role of a “surface wettability switch” in inter-fiber bonding properties. *RSC Adv.* 2018; 8:3081–3089.

Wiacek AE. Effect of surface modification on starch biopolymer wettability. *Food Hydrocolloids.*

2015; 48:228-237.

