

## **Incorporação de polímeros naturais no desenvolvimento de embalagens celulósicas multicamadas**

Lays Camila Matos <sup>1</sup>; Livia Ribeiro Costa <sup>2</sup>; Allan de Amorim dos Santos <sup>2</sup>; Pedro Henrique da Matta Andrade <sup>3</sup>; Gustavo Henrique Denzin Tonoli <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Biomateriais / Universidade Federal de Lavras;

<sup>2</sup> Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira / Universidade Federal de Lavras; <sup>3</sup> Departamento de Ciências Florestais / Universidade Federal de Lavras.

**Resumo:** Neste trabalho, objetivou-se avaliar os efeitos da incorporação de camadas de biopolímeros na hidrofobicidade e taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPVA) no papel *sack kraft*. As camadas foram produzidas por pincelagem das soluções sobre o papel *kraft* de gramatura 60g/m<sup>2</sup> (CONTROLE), onde tratamentos contendo camadas de 4g/m<sup>2</sup> de látex (LÁTEX), látex com nanofibrilas celulósicas (NANO) e látex com carboximetilcelulose (CARBOX) foram produzidos. LÁTEX e NANO apresentaram maior espessura, porém a gramatura entre os tratamentos produzidos foi a mesma. Os tratamentos NANO e CARBOX apresentaram aumento de 14% e 4% no ângulo de contato com a água, respectivamente. TPVA apresentou redução de 41% para LÁTEX, 30% para CARBOX e 5% para NANO em relação à CONTROLE. Os resultados mostram que pouco material incorporado como camadas no papel *kraft* é capaz de melhorar suas propriedades.

**Palavras-chave:** Nanofibrilas celulósicas, Propriedades de barreira, Hidrofobicidade, Látex.

## **Incorporation of natural polymers in the development of multilayer cellulosic packaging**

**Abstract:** The objective of this work was to evaluate the effects of the incorporation of layers of biopolymers in the hydrophobicity and water vapor permeability rate (TPVA) in *sack kraft* paper. The layers were produced by brushing the solutions on 60g / m<sup>2</sup> kraft paper (CONTROL), where treatments containing layers of 4g / m<sup>2</sup> of latex (LATEX), latex with cellulosic nanofibrils (NANO) and latex with carboxymethylcellulose (CARBOX) were produced. LATEX and NANO presented greater thickness, but the weight among the treatments produced was the same. The NANO and CARBOX treatments presented a 14% and 4% increase in the contact angle with water, respectively. TPVA presented a reduction of 41% for LATEX, 30% for CARBOX and 5% for NANO in relation to CONTROL. The results show that little material incorporated as layers on kraft paper is capable of improving its properties.

**Keywords:** Cellulosic nanofibrils, Barrier properties, Hydrophobicity, Latex.

## 1. INTRODUÇÃO

Biopolímeros são biodegradáveis, renováveis e de baixo custo, e quando aliados ao papel minimizam as suas limitações quanto as propriedades de barreira ao vapor d'água. Dessa forma, embalagens de papel revestidas com materiais de origem vegetal são uma alternativa renovável em substituição às embalagens convencionais (Herrera et al., 2014).

O látex é um polímero natural, resultante do extrativismo vegetal, é geralmente extraído da seringueira, e quando seco, ele apresenta características como flexibilidade, elasticidade e baixa solubilidade em água (Volpini, 2010), características que torna possível o uso desse material no desenvolvimento de revestimentos para papéis de embalagens (Winnik, 1997).

As nanofibrilas celulósicas compõe um material leve, de alta rigidez e alta resistência, biodegradável e de origem renovável (Siró & Placket, 2010). Elas tem sido usadas em nanocompósitos (Le et al., 2016), na produção de filmes de barreira (Guimarães Jr et al., 2015), ou como revestimentos em embalagens de papel (Mirmehdi et al. 2018; Matos et al., 2019), contribuindo para a melhoria das propriedades de barreira ao vapor d'água.

A carboximetilcelulose é um éter derivado da celulose, sendo que sua modificação a tornando mais solúvel em água (Albertini, 2011). Os filmes de carboximetilcelulose são flexíveis, transparentes, sem odor, apresentam barreira moderada à umidade e ao oxigênio (Albertini, 2011), podendo ser usado como revestimento em papel para embalagem.

Desta forma, este trabalho tem como objetivo avaliar o efeito das camadas incorporadas ao papel na hidrofobicidade e nas propriedades de barreira ao vapor de água papéis multicamadas revestidos látex, nanofibrilas celulósicas e carboximetilcelulose.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Material

Como substrato utilizou-se o papel *kraft* de gramatura 60g/m<sup>2</sup>, para formação das camadas nanofibrilas celulósicas obtidas de polpa celulósica branqueada de *Eucalyptus* sp., sal sódio de carboximetilcelulose e látex comercial centrifugado de código HN- 300.

## 2.2 Obtenção das nanofibrilas de celulose

Polpa celulósica foi embebida em água deionizada por 24 horas com a proporção de 2% (p/v), passando, posteriormente, por agitação mecânica durante 3h à 1000 rpm para inchamento e individualização das fibras. A suspensão resultante foi submetida a desfibrilação mecânica em Microprocessador *Super Mass Colloider* (Masuko Sangyo MKCA6-2) a 1500 rpm, realizando-se 5 ciclos de passagens da suspensão pelo equipamento, adaptando-se metodologias usadas em trabalhos anteriores (Tonoli et al., 2012; Guimarães Jr. et al., 2015).

## 2.3 Preparo das embalagens celulósicas multicamadas

Foram preparadas três soluções formadoras de camadas, sendo que a solução 1 é composta por 30% de látex, a solução 2 por 30% látex e 3% nanofibrilas celulósicas e a solução 3 por 30% látex e 3% carboximetilcelulose. As soluções foram aplicadas sobre o papel *sack kraft* pelo método de pincelagem utilizando-se um pincel de cerdas. Foram adicionadas 4g/m<sup>2</sup> de solução no papel na forma de duas camadas, buscando evitar falhas na cobertura. Quatro tratamentos foram produzidos: CONTROLE (papel sem cobertura); LÁTEX (papel com camadas da solução 1); NANO (papel com camadas da solução 2) e CARBOX (papel com camadas da solução 3).

## 2.4 Espessura e gramatura

A espessura foi determinada utilizando-se um micrômetro (modelo ESP/SA-10, Brasil), com precisão 1,0 µm, de acordo com a norma ASTM D 645M-97 (ASTM, 2007). Cinco medições foram realizadas por tratamento e o resultado expresso pela média dos resultados obtidos. Para determinação da gramatura seguiu-se a norma ASTM D 646-96 (ASTM, 1996), onde corpos de provas circulares com 16 mm de diâmetro foram pesados e o valor de sua massa foi dividido pelo valor de sua área, conforme equação (1):

(1)

Onde: g = gramatura (g/m<sup>2</sup>); m= massa (g) e A = área do corpo de prova (m<sup>2</sup>)

## 2.5 Ângulo de contato com a água

Amostras fixadas em lâminas de vidro foram levadas para análise e uma gota de água destilada foi colocada sobre sua superfície com auxílio de uma seringa, sendo realizadas pelo equipamento denominado Goniômetro (KRUSS, Drop Shape Analyzer-DSA25), 10 medições de ângulo por segundo durante 2 segundos, de acordo com a norma ASTM D 7334-08 (2013). O método utilizado para medir o ângulo de contato entre a água e a amostra foi o da gota séssil (Andrade et al., 2014; Ferreira et al., 2015).

## 2.6 Taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPVA)

A taxa de permeabilidade ao vapor d'água foi determinada pelo método gravimétrico ASTM E96-10 (ASTM, 2010). Amostras com 11 mm de diâmetro foram acopladas em cápsulas de permeação contendo sílica gele estas foram mantidas em dessecador hermético com umidade de aproximadamente 75%. O vapor de água transferido através das amostras foi determinado pelo ganho de massa, analisado a cada 24 horas durante 7 dias. A TPVA foi calculada segundo a equação (2).

(2)

Onde: TPVA é a taxa de permeabilidade ao vapor de água ( $\text{g}/24\text{h}\cdot\text{m}^2$ );  $w/t$  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 ( $\text{m}^2$ ).

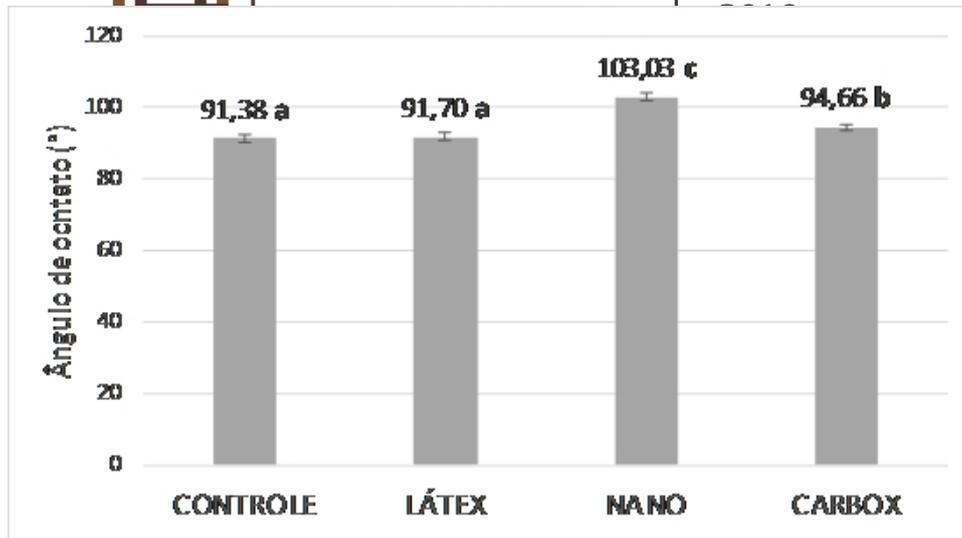
## 3. RESULTADOS

A média e o desvio padrão da espessura e gramatura dos tratamentos são apresentados na Tabela 1, do ângulo de contato com a água na Figura 2 e os resultados de TPVA na Tabela 2, sendo que as médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente entre si segundo teste Scott-Knott com 95% de confiança realizado em software *Sisvar* 5.0 para comparação das médias.

**Tabela 1:** Resultados médios de espessura e gramatura encontrados para os tratamentos.

TRATAMENTO	ESPESSURA MÉDIA (mm)	GRAMATURA MÉDIA ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ )
CONTROLE	$0,09 \pm 0,00$ a	$60,80 \pm 1,26$ a
LÁTEX	$0,93 \pm 0,01$ b	$64,79 \pm 1,09$ b

<b>NANO</b>	$0,95 \pm 0,00$ c	$64,79 \pm 1,16$ b
<b>CARBOX</b>	$0,09 \pm 0,00$ a	$65,83 \pm 0,67$ b



**Figura 2:** Ângulo de contato com a água dos tratamentos.

**Tabela 2:** Valores médios e de desvio-padrão encontrados para TPVA.

TRATAMENTO	TPVA (g/m <sup>2</sup> .d)
CONTROLE	528,81 ± 6,23 a
LÁTEX	310,28 ± 19,91 b
NANO	505,37 ± 7,79 c
CARBOX	372,00 ± 17,70 d

#### 4. DISCUSSÃO

Na Tabela 1 observa-se que LÁTEX e NANO apresentaram maior espessura, algo esperado, pois materiais foram adicionados ao papel *kraft*. Para gramatura não foi observada diferença significativa entre os tratamentos, já que o objetivo era adicionar 4g/m<sup>2</sup> de material ao papel em todos os tratamentos produzidos.

Em relação ao ângulo de contato com a água (Figura 2) observa-se que NANO e CARBOX apresentaram maiores ângulos (103° e 94°, respectivamente), podendo ser denominados como tratamentos hidrofóbicos. De acordo com Oliveira (2011), materiais com ângulos acima de 90° são considerados materiais hidrofóbicos. A capacidade das nanofibrilas celulósicas de formar as redes entrelaçadas proporcionou a diminuição de espaços vazios no material e menor penetração de água pela sua superfície, enquanto os grupos substituídos da carboximetilcelulose diminuíram a capacidade de interação da superfície do tratamento CARBOX com as moléculas de água, sendo que nos dois tratamentos houve preenchimento dos espaços vazios entre as fibras de papel, o que também contribuiu para o aumento do ângulo de contato. Não foi observada diferença significativa

entre CONTROLE e LÁTEX para essa propriedade.

Para todos os tratamentos houve uma redução de TPVA, sendo que LÁTEX apresentou o menor resultado (310 g/m<sup>2</sup>.d). A incorporação de nanofibrilas celulósicas e de carboximetilcelulose no látex causou um aumento a TPVA que havia sido reduzida pela incorporação apenas do látex no papel, porém esses resultados ainda foram menores do que os encontrados pra CONTROLE. A natureza hidrofílica das nanofibrilas celulósicas associada a uma má dispersão dessas sobre a superfície do papel pode ter auxiliado para os resultados encontrados. Dessa mesma forma, o caráter também hidrofílico da carboximetilcelulose associado a disponibilidade, mesmo que baixa, de hidroxilas para se ligarem ao vapor d'água. Porém é evidente, que látex, nanofibrilas celulósicas e carboximetilcelulose reduzem a difusão do vapor d'água pela embalagem multicamada.

## 5. CONCLUSÕES

Nanofibrilas celulósicas e carboximetilcelulose incorporados ao látex aumentam em 14% e 4%, respectivamente, o ângulo de contato com a água das embalagens multicamadas, tornando as hidrofóbicas. A camada de látex reduz a TPVA em 41%, porém a natureza hidrofílica das nanofibrilas celulósicas e da carboximetilcelulose não permitiu maior redução dessa propriedade. Contudo, fica evidente que a adição de camadas finas (4g/m<sup>2</sup>) de materiais sobre o papel *kraft* podem melhorar suas propriedades.

## 6. REFERÊNCIAS

Andrade R. et al. Wettability of gelatin coating formulations containing cellulose nanofibers on banana and eggplant epicarps. *LWT - Food Science and Technology*, London, v. 58, n. 1, p. 158-165, 2014.

ASTM D645 / D645M-97(2007), Standard Test Method for Thickness of Paper and Paperboard (Withdrawn 2010), ASTM International, West Conshohocken, PA, 2007.

ASTM D646-96, Standard Test Method for Grammage of Paper and Paperboard (Mass Per Unit Area), ASTM International, West Conshohocken, PA, 1996.

ASTM D7334-08(2013), Standard Practice for Surface Wettability of Coatings, Substrates and Pigments by Advancing Contact Angle Measurement, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.

Ferreira AS et al. Influence of grape pomace extract incorporation on chitosan films properties. *Carbohydrate Polymers*, Kidlington, v. 113, p. 490-9, 2014.

Guimarães JR M, Botaro VR, Novack KM, Flauzino Neto WP, Mendes LM, Tonoli GHD. Preparation of cellulose nanofibrils from bamboo pulp by mechanical defibrillation for their



applications in biodegradable composites. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 15, p. 6751–6768, 2015.

Herrera MA, Mathew AP, Oksman K. Gas permeability and selectivity of cellulose nanocrystals films (layers) deposited by spin coating. *Carbohydrate Polymers*, v. 112, p.494-501, 2014.

Le, D. et al. Preparing hydrophobic nanocellulose-silica film by a facile one-pot method. *Carbohydrate Polymers*, v. 153, p. 266–274, 2016.

Matos LC, Rompa VD, Damásio RAP, Marconcini JM, TonoliGHD. Incorporação de Nanomateriais e emulsão de ceras no desenvolvimento de papéis multicamadas. *Sci. For.*, Piracicaba, v. 47, n. 122, p. 1-15, jun. 2019.

Mirmehdi S, Hein PRG, Sarantopoulo CIGL, Dias MV, Tonoli GHD. Cellulose nanofibrils/nanoclay hybrid composite as a paper coating: Effects of spray time, nanoclay content and corona discharge on barrier and mechanical properties of the coated papers. *Food Packaging and Shelf Life*, v. 15, p. 87-94, 2018.

SiróI, Plackett D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: A review. *Cellulose*, v. 17, n. 3, p. 459–494, 2010.

Tonoli GHD. et al. Cellulose micro/nanofibres from Eucalyptus kraft pulp: Preparation and properties. *Carbohydrate Polymers*, v. 89, n. 1, p. 80–88, 2012.

Volpini OM. *Látex Estireno Butadieno e Estireno Acrílico*. BASF, Guaratinguetá SP, 2010.

Winnik MA. Latex film formation. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. v. 2, p. 192-199, 1997.