

FOLHAS DE CELULOSE DE CURAUÁ RECOBERTAS COM MICRO E NANOCERA DE CARNAÚBA

Adriana de Campos^{1,*}, Pedro C. Claro^{1,2}, Bruno R. Luchesi,^{1,2} Marcela Miranda¹, Fernanda V.D. Souza³, Marcos David Ferreira¹, José M. Marconcini¹

¹ Laboratório Nacional de Naotecnologia para o Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, Centro, São Carlos - SP, Brazil, 13560-970

² Federal University of São Carlos (UFSCar), Rod. Washington Luiz, km 235 - SP-310, São Carlos - SP - Brazil, 13565-905

³ Embrapa Cassava and Tropical Fruits, Rua Embrapa s/nº, Caixa Postal 007, CEP: 44380-000, Cruz das Almas, BA

* Autor correspondente, e-mail: dridecampos@yahoo.com.br

Resumo: As folhas de celulose utilizadas nas aplicações de embalagem dependem das propriedades hidrofílicas das fibras de celulose. No entanto, o desenvolvimento de celulose hidrofóbica a partir de novos materiais sustentáveis obtidos de fontes renováveis ainda é pouco relatado na literatura. Assim, foi estudado um método para obter folhas hidrofóbicas de celulose curauá. As folhas foram revestidas por imersão a fim de alcançar o recobrimento via layer-by-layer, com micro e nanoemulsões de cera de carnaúba. Dessa forma, diferentes tamanhos de partículas de cera de carnaúba penetraram nos poros de celulose entre fibras emaranhadas, levando a diferentes propriedades.

A emulsão nano carnaúba apresentou o melhor desempenho, uma vez que as chapas apresentaram menor permeabilidade à umidade, aumento do ângulo de contato e maior adesão celulose-cera que as demais amostras. Além disso, o processo geral é mais barato, tornando-o viável em aplicações industriais.

Palavras-chave: folhas de celulose de curauá, nanocera de carnaúba, microcera de carnaúba, recobrimento, hidrofobicidade, amido catiônico

CURAUÁ CELLULOSE SHEETS DIP-COATED WITH MICRO AND NANO CARNAUBA WAXES

Abstract: The cellulose sheets used in packaging applications depend on the hydrophilic properties of the cellulose fibers. However, the development of hydrophobic cellulose from new sustainable materials obtained from renewable sources is still poorly reported in the literature. Thus, a green method to obtain hydrophobic curauá cellulose sheets was studied. The sheets were dip coated multiple times to achieve layer-by-layer deposition, in carnauba wax micro and nanoemulsions. In this way, different sizes of carnauba wax particles penetrated the small cellulose pores between entangled fibers, leading to different properties.

The nano carnauba emulsion presented the best performance since the sheets showed lower moisture permeability, slightly higher contact angle and stronger cellulose-wax adhesion than the other samples. Besides that, the overall process is cheaper, making it more useful in industrial applications.

Keywords: curauá cellulose fibers, nano carnauba wax, micro carnauba wax, dip coating, hydrophobicity, cationic starch.

1. Introdução

Os produtos de papel são obtidos de fontes lignocelulósicas, como pinheiros e eucaliptos (Lima et al., 2008; Bufalino et al., 2015). As fibras de curauá exibem alta resistência à tração e

módulo elástico (1,4 GPa e 54 GPa, respectivamente) e apresentam grande potencial de polpação devido à baixa concentração de lignina (11% em peso) (Corrêa et al., 2010; Cherian et al., 2011).

O processo de fabricação de papel é geralmente dividido em duas etapas: separação da celulose da matriz de biomassa por tratamentos alcalinos, e a própria formação da folha. É comum adicionar alguns produtos químicos durante esses processos para melhorar as propriedades do produto, como resistência mecânica, cor, absorção de umidade e hidrofobicidade (Shen et al., 2014).

Papel de fontes de celulose é usualmente hidrofílico devido aos grupos polares das fibras de celulose que são usadas para obter as folhas. A celulose é um homo-polissacarídeo linear de unidades anidro-d-glicose ligadas a beta-1,4. A unidade básica de repetição - celobiose - possui três grupos hidroxila, o que confere às moléculas de celulose seu caráter hidrofílico (Lavoine et al., 2012; Abdul Khalil et al., 2013; Brinchi et al., 2013). Pesquisas extensas têm sido dedicadas para aumentar a hidrofobicidade de materiais celulósicos e melhorar suas propriedades de barreira em condições úmidas (Forsman et al., 2017). Um método eficiente para introduzir hidrofobicidade às fibras de celulose é o revestimento, uma vez que este processo introduz um importante mecanismo de hidrofobicidade: rugosidade superficial (Ma e Hill, 2006; Bhushan e Jung, 2008). Este mecanismo aumenta a hidrofobicidade da celulose, dificultando a difusão de gotículas (Yan et al., 2011). A rugosidade foi comumente alterada pela aplicação de nanopartículas, como sílica, nanotubos de carbono e nanobastões de ZnO, na superfície das fibras de celulose (Forsman et al., 2017). Outro método eficiente para tornar as folhas de celulose hidrofóbicas é o grafting de polímero diretamente na superfície. Polietilenoglicol, 1,1,2,2-tetrahidroperfluorodecilacrilato, entre outros, foram enxertados em celulose para induzir hidrofobicidade (Forsman et al., 2017). Superfícies de fibra de celulose e partículas de cera de carnaúba são carregadas negativamente, então componentes com cargas opostas são necessários para o revestimento bem sucedido (Forsman et al., 2017). Portanto, escolhemos o amido catiônico como componente carregado positivamente introduzido nas folhas de celulose para melhorar a interação das fibras.

Neste artigo, descreve-se um método para obter folhas de celulose recobertas com material hidrofóbico, utilizando materiais ecologicamente corretos, como fibras de curauá e cera de carnaúba. O principal objetivo dos experimentos foi obter uma folha de celulose revestida com cera de carnaúba com propriedades melhoradas de barreira à água. Portanto, dois tipos de emulsões de cera de carnaúba foram usados como revestimento e propriedades mecânicas de tração, morfologia, permeabilidade ao vapor de água e análise de colorimetria das folhas revestidas foram analisadas.

2. Materiais e Métodos

2.1. Materiais

As fibras foliares de curauá foram fornecidas pela Embrapa Amazônia Ocidental. Hidróxido de sódio e peróxido de hidrogênio foram usados para tratamento alcalino das fibras. Amido catiônico (0,036% de grau de substituição) foi fornecido por Ingredion. Carnaúba tipo I foi fornecida pela empresa Pontes (Parnaíba, PI, Brasil) e ácido oleico de palma (P.A.), hidróxido de amônio e dimetilpolisiloxano foram adquiridos da Sigma-Aldrich Chemical Co.

2.2. Métodos

2.2.1. Preparação de fibras de curauá tratadas com solução alcalina

As fibras de curauá foram trituradas em moinho Wiley (diâmetro de 3 mm) e secas em estufa com circulação de ar durante 24 h a 50 °C e tratadas com solução de NaOH a 5% (m/v) a 70 °C, sob agitação constante, durante 60 min. A solução foi resfriada à 25 °C, filtrada e neutralizada com água deionizada. Após a neutralização, as fibras foram secas em estufa com circulação de ar a 50 °C até massa constante.

2.2.2. Preparação de folhas de celulose curauá

As folhas de celulose de curauá foram preparadas adicionando 0,3% (m/v) de solução de

gel de amido catiônico disperso em água e fibras de curauá branqueadas (1% m/v) foram adicionadas à mistura e dispersas por ultrassom durante 3 min a 450 W. Em seguida, filtrou-se à vácuo até que as fibras estivessem ligeiramente úmidas. Foram utilizados papéis de filtro qualitativos acima e abaixo das fibras para obter fibras assimétricas e compactas durante o processamento de filtração a vácuo. Em seguida, as fibras úmidas foram completamente secas em forno com circulação de ar (80 °C) durante 40 min, para obter folhas de celulose. Estas amostras foram revestidas com micro e nano emulsões de cera de carnaúba.

2.2.3. Preparação de micro e nano emulsão de cera de carnaúba

A fase oleosa foi composta por cera de carnaúba tipo 1 (8-18 % m/v) e ácido palmítico oleico (2,6-6 % m/v). A fase aquosa foi composta por amido (1-3% m/v), dimetilpolisiloxano (0,02 a 0,1% em volume) e água deionizada (71-89 % m/v).

2.2.3.1. Síntese da microemulsão de cera de carnaúba

A microemulsão de cera de carnaúba foi preparada em um reator aberto, fundindo a fase oleosa a 105 °C e adicionando a fase aquosa (20-30% de água deionizada quente), formando uma emulsão A/O, com agitação mecânica constante (800 rpm) por 10 minutos. Posteriormente, a água restante aquecida a 95 °C foi lentamente adicionada ao sistema, mudando-a para uma emulsão O/A. Em seguida, o sistema foi submetido a agitação mecânica a 800 rpm por 20 minutos e resfriado a 50 °C por uma serpentina interna de resfriamento do reator. Este método, com amônio, é descrito em detalhes por Hagenmaier e Baker (1997) e foi adaptado para este trabalho.

2.2.3.2. Nanoemulsão de cera de carnaúba

A fase oleosa e 20-30% de fase aquosa foram aquecidas a 120 °C num reator fechado, atingindo 3 kg/cm² sob agitação mecânica a 75 rpm durante 30 min, formando uma emulsão A/O. A água remanescente, aquecida a 95 °C, foi adicionada ao sistema por uma bomba dosadora. A agitação mecânica foi aumentada para 100 rpm e mantida durante 20 minutos. Após esse período, a nanoemulsão foi resfriada a 90 °C por 10- 20 minutos, resultando em uma emulsão O/A, com o óleo em nano partículas dispersas na fase aquosa. Em seguida, a nanoemulsão foi submetida a homogeneização a alta pressão (400 bar) a 90 °C e o produto foi devolvido ao reator. Após a passagem de toda a emulsão, aplicou-se um choque térmico até o completo resfriamento a 20-25 °C. Este método, com amônia, é descrito em detalhes por Hagenmaier e Baker (1974), adaptado para este trabalho.

2.2.4. Revestimento das folhas de celulose de curauá com micro e nanocera

Folhas de celulose de curauá foram cortadas em amostras de 30 mm x 6 mm e revestidas 2 vezes por nano e microemulsões de cera de carnaúba, utilizando uma máquina de imersão automática (Haubenteuer MG-1100), onde as folhas foram mergulhadas durante um segundo na emulsão e depois seca em estufa com circulação de ar durante 60 min a 50 °C.

2.2.5. Permeabilidade ao vapor de água

A permeabilidade ao vapor de água (WVP) foi determinada com base no método descrito em ASTM E 96-95 (ASTM 2000). As medições foram realizadas em amostras de folhas de celulose revestidas e não revestidas, cortadas em formato circular com 3 cm de diâmetro e fixadas em células de vidro após a adição de 6 ml de água deionizada. As células com as amostras foram colocadas em estufa a 40 °C e umidade relativa de 20%. A massa de cada conjunto foi medido com balanço semi-analítica durante 72 horas. A estimativa da permeabilidade ao vapor de água (WVP) foi calculada considerando a equação 1:

$$WVP = (w / t) \times L \times A \times \Delta P \quad (1)$$

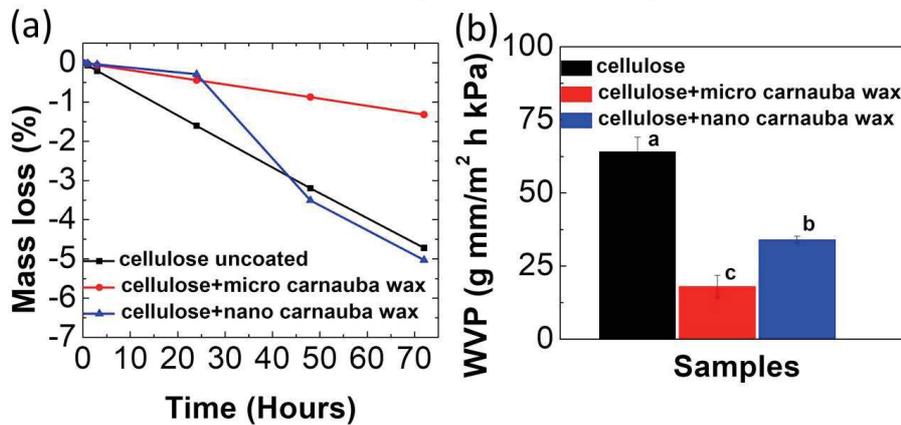
Onde "w/t" indica a perda de peso por unidade de tempo, "L" é a espessura da folha, "t" a unidade

de tempo, "A" a área de permeação e " ΔP " o gradiente de pressão entre a face superior e inferior da folha na célula de vidro.

3. Resultados e Discussão

3.1. Permeabilidade ao Vapor de Água

A permeabilidade ao vapor de água (WVP) das folhas de celulose não recobertas e recobertas com as nano e microemulsões são apresentadas na Figura 1.



Notes: Significant differences at $p < 0.05$ are followed by different letters.
* a-c correspond to statistically different groups. The measurements were made by the Duncan ANOVA method using R.³ version 3.3.3.

Figura 1. Perda de massa (%) em função do tempo (a) e permeabilidade ao vapor de água (WVP) (b) de folhas de celulose não recobertas e recobertas com nano e microemulsão de cera de carnaúba.

A Fig. 1a descreve a perda de massa (%) do líquido dentro das células revestidas pelas amostras. Estes resultados mostram que as folhas de celulose revestidas com a microemulsão sofreram menor perda de massa do que as amostras não revestidas e as amostras revestidas com nanoemulsão, isto é, menos vapor de água que passou através das folhas.

Folhas de celulose revestidas com a nanoemulsão apresentaram menor perda de massa durante 24 horas. Após esse período, o material perdeu sua capacidade de barreira devido ao pequeno tamanho de partícula e a celulose começou a absorver água. Em contraste, a microemulsão foi capaz de preencher os vazios nas fibras de curauá, reduzindo a permeabilidade ao vapor de água.

A Figura 1b mostrou a permeabilidade ao vapor de água (WVP) das amostras. As folhas não revestidas apresentaram alta WVP (64 ± 5 g mm / m² h kPa). Folhas revestidas com a nanoemulsão apresentaram WVP superior após 24 horas (34 ± 1 g mm / m² h kPa) em comparação com as folhas revestidas com a microemulsão (18 ± 4 g mm / m² h kPa). O revestimento em microemulsão atuou como uma barreira impenetrável ao vapor de água, uma vez que os valores de WVP foram os mais baixos e os testes estatísticos mostraram diferenças entre as amostras, de acordo com o método de comparações múltiplas de Duncan. Estes resultados mostraram que micro partículas de cera de carnaúba foram responsáveis pelo preenchimento dos poros de celulose e formaram uma barreira ao vapor de água.

4. Conclusões

Os resultados mostraram que as folhas de celulose de curauá revestidas com microemulsão de cera de carnaúba apresentaram aumento na resistência ao vapor de água comparadas às folhas de curauá revestidas com nanoemulsão e folhas não revestidas. Estes resultados mostram o grande potencial da aplicação de emulsões de cera de carnaúba para melhorar as propriedades físicas das folhas de celulose, possibilitando a aplicação dessas folhas em embalagens de alimentos de baixo custo.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro dos órgãos de fomento CNPq, Fapesp, Capes e à Embrapa, que tornou possível a realização deste trabalho.

Os autores agradecem também as sugestões dos revisores, visto que o conteúdo deste trabalho foi adaptado do artigo científico publicado pelos autores na revista *Cellulose*, como “Curaua cellulose sheets dip coated with micro and nano carnauba wax emulsions”, doi 10.1007/s10570-019-02637-0.

Referencias

- Abdul Khalil H, Davoudpour Y, Sri Aprilia N a, et al (2013) Nanocellulose Based Polymer Nanocomposite: Isolation, Characterization and Applications. 1–31
- ASTM (2000) ASTM E96-95 Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials
- Bhushan B, Jung YC (2008) Wetting, adhesion and friction of superhydrophobic and hydrophilic leaves and fabricated micro/nanopatterned surfaces. *J Phys Condens Matter* 20:225010. doi: 10.1088/0953-8984/20/22/225010
- Brinchi L, Cotana F, Fortunati E, Kenny JM (2013) Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: Technology and applications. *Carbohydr. Polym.* 94:154–169
- Bufalino L, de Sena Neto AR, Tonoli GHD, de Souza Fonseca A, Costa TG, Marconcini JM, Mendes LM (2015) How the chemical nature of Brazilian hardwoods affects nanofibrillation of cellulose fibers and film optical quality. *Cellulose* 22:3657-3672. <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0771-3>
- Cherian BM, Leão AL, De Souza SF, et al (2011) Cellulose nanocomposites with nanofibres isolated from pineapple leaf fibers for medical applications. *Carbohydr Polym* 86:1790–1798. doi: 10.1016/j.carbpol.2011.07.009
- Hagenmaier R, Baker R (1997) Edible coatings from morpholine-free wax microemulsions. *J Agric Food Chem* 8561:4–7
- Hagenmaier RD, Baker RA (1994) Wax Microemulsions and Emulsions as Citrus Coatings. *J Agric Food Chem* 42:899–902. doi: 10.1021/jf00040a012
- Kalia S, Boufi S, Celli A, Kango S (2014) Nanofibrillated cellulose: Surface modification and potential applications. *Colloid Polym Sci* 292:5–31. doi: 10.1007/s00396-013-3112-9
- Lavoine N, Desloges I, Dufresne A, Bras J (2012) Microfibrillated cellulose - Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. *Carbohydr. Polym.* 90:735–764
- Lima CF, Barbosa LCA, Marcelo CR, Silvério FO, Colodette JL (2008) Comparison between analytical pyrolysis and nitrobenzene oxidation for determination of syringyl/guaiacyl ratio in *Eucalyptus* spp. lignin. *BioResources* 3:701-712.
- Samyn P (2013) Wetting and hydrophobic modification of cellulose surfaces for paper applications. *J Mater Sci* 48:6455–6498. doi: 10.1007/s10853-013-7519-y
- Shen J, Fatehi P, Ni Y (2014) Biopolymers for surface engineering of paper-based products. *Cellulose*