4º Congresso Internacional sobre Materiais Plásticos Compostáveis e de Fonte Renovável

ID.BIO.13

NANOCELULOSE E ARGILOMINERAIS COMO REVESTIMENTOS SUSTENTÁVEIS E FUNCIONAIS PARA EMBALAGENS DE PAPEL

Gabriele Polezi[1,2], *Beatriz F. Bertolim*[1,3], *Juliana S. Bernardes*[1,2,3]

[1]Laboratório Nacional de Nanotecnologia, CNPEM, Brasil
[2]Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados, UFABC, Brasil
[3]Instituto de Química, UNICAMP, Brasil

Resumo

O uso de embalagens de papel representa uma alternativa mais sustentável aos plásticos convencionais por ser um material biodegradável e reciclável. No entanto, o papel possui baixa resistência à penetração de óleo, gases e vapor d'água, o que limita sua aplicação. Neste sentido, propomos melhorar as propriedades de barreira do papel por meio da aplicação de revestimentos à base de nanofibrilas de celulose catiônica (cCNF) e argilominerais (A e B), materiais naturais e amplamente disponíveis. Análises de potencial zeta (ζ) indicaram boa estabilidade coloidal das suspensões aquosas de cCNF (+52 mV) e da argila B (−34 mV), enquanto a suspensão de A apresentou baixa estabilidade (−18 mV). A adição de B à cCNF manteve a estabilidade até 70% em peso de argila (ζ > +42 mV), com inversão de carga observada a 80% (−24 mV), indicando que o ponto neutro está entre 70–80% de B. Já as misturas cCNF+A não apresentaram inversão de carga nas proporções testadas. Experimentos em microbalança de cristal de quartzo com monitoramento de dissipação revelaram interações interfaciais significativas entre cCNF e ambas as argilas. O menor aumento na dissipação observado na camada cCNF+B, em comparação à cCNF+A, sugere uma estrutura mais compacta ou rígida para o primeiro e uma camada mais espessa ou viscoelástica para o segundo. Misturas de cCNF e cada argila, em diferentes proporções, foram aplicadas sobre substratos de papel cartão. Imagens de microscopia eletrônica de varredura mostraram redução na rugosidade e porosidade da superfície do papel. As taxas de transmissão de vapor d'água foram reduzidas em 4% para cCNF+A e 5% para cCNF+B, em relação ao papel não revestido. Testes de resistência a óleo/graxa indicaram melhorias significativas nas formulações com cCNF+B. Já a taxa de transmissão de oxigênio (23 °C, seco) apresentou redução de pelo menos 96% com os revestimentos de cCNF+B. Os resultados demonstram que os revestimentos à base de cCNF e argilominerais melhoram significativamente as propriedades de barreira do papel, contribuindo para sua viabilidade como material de embalagem sustentável. Estudos futuros devem investigar mais profundamente as interações entre cCNF e argilas aniônicas, visando otimizar a formulação do revestimento para maior resistência à umidade.

Palavras-chave: nanocelulose catiônica, argilomineral, embalagem de papel.

1. INTRODUÇÃO

Embalagens são essenciais na proteção e conservação de diversos produtos ao longo da cadeia produtiva. Atualmente, o setor depende fortemente de polímeros derivados do petróleo, que não são biodegradáveis e persistem no ambiente como micro e nanoplásticos, gerando impactos ambientais negativos e riscos aos ecossistemas.[1,2]

O papel é uma alternativa mais sustentável em relação aos plásticos para aplicações em embalagens devido à sua origem renovável, biodegradabilidade e compostabilidade. No entanto, esse tipo de material apresenta limitações de barreira a ar, água e óleo, decorrentes de sua alta porosidade e natureza hidrofílica, o que restringe seu uso em determinadas aplicações.[3] Como forma de reduzir a permeabilidade dos substratos fibrosos, são aplicados filmes laminados ou revestimentos baseados em polímeros sintéticos como polietileno (PE), tereftalato de polietileno (PET), tereftalato de polibutileno (PBT), cera de parafina, e substâncias perfluoroalquílicas e polifluoroalquílicas (PFAS).[1–3] Embora esses materiais melhorem as propriedades de barreira do papel, eles dificultam seu reprocessamento, comprometem a biodegradabilidade e a compostabilidade da matriz celulósica, e podem ter impactos negativos sobre a saúde humana.

Nesse contexto, revestimentos à base de polímeros naturais têm sido amplamente explorados como uma solução mais sustentável. Dentre esses biopolímeros, a celulose se destaca por sua abundância na natureza e biocompatibilidade. Em especial, as nanofibrilas de celulose (CNFs) — um nanomaterial obtido a partir da celulose — vêm ganhando destaque por suas excelentes propriedades mecânicas e de barreira a óleo e gases e sua versatilidade de aplicação.[4] Estudos demonstram que o uso de CNF como revestimento pode reduzir significativamente a permeabilidade a gases e melhorar o desempenho geral do papel revestido.[1–3] No entanto, sua performance diminui sob condições de alta umidade relativa.[4]

Uma estratégia para contornar essa limitação é a incorporação de argilominerais à matriz de CNF. Os argilominerais são silicatos de alumínio hidratados, geralmente de origem natural, que apresentam estrutura lamelar e alta área superficial.[4,5] Quando incorporados a filmes de CNF, essas partículas criam caminhos mais tortuosos para a difusão de moléculas de gases e vapores, melhorando as propriedades de barreira e a estabilidade do material em condições úmidas.[5]

Assim, este trabalho propõe o desenvolvimento de revestimentos sustentáveis e funcionais para embalagens de papel combinando CNF catiônica (cCNF) e diferentes tipos de argilominerais. A modificação química catiônica da CNF visa promover maior compatibilidade com os minerais, favorecendo a formação de filmes mais uniformes e estáveis sobre os substratos. A estratégia busca superar limitações de desempenho sob alta umidade em filmes de CNF convencionais, aprimorando as propriedades de barreira do papel.

2. OBJETIVOS

Esse trabalho tem como objetivos gerais estudar as interações existentes entre cCNF e diferentes argilominerais em meio aquoso, e desenvolver revestimentos para papel utilizando materiais de origem natural e renovável, gerando tecnologias competitivas aos revestimentos convencionais.

3. MÉTODOS E MATERIAIS

O método de obtenção da cCNF, os tipos de argilominerais usados e as condições dos revestimentos desenvolvidos neste estudo não serão descritos em detalhes por envolverem informações protegidas por propriedade intelectual. No entanto, todas as etapas experimentais relacionadas à caracterização e análise dos materiais obtidos estão descritas a seguir de forma completa e reprodutível.

Análise de potencial zeta

A densidade de cargas dos materiais e suas estabilidades coloidais em meio aquoso foram avaliadas a partir de medidas de potencial zeta no equipamento Zetasizer Nano ZS90 (Malvern Instruments). Foram realizadas medições das suspensões de cCNF, argila A e argila B diluídas a 0,01% (m/m) e das misturas cCNF+A e cCNF+B em diferentes proporções. Foram feitas três medições de cada amostra.

Análise em microbalança de cristal de quartzo com monitoramento de dissipação

As interações interfaciais entre cCNF e as argilas A ou B foram avaliadas por meio de análises em microbalança de cristal de quartzo com dissipação de energia (QCM-D) utilizando o equipamento Q-Sense E1 (Biolin Scientific). Suspensões diluídas a 0,01% (m/m) foram alternadamente injetadas no equipamento a uma taxa de fluxo de 100 μL/min, monitorando-se simultaneamente as mudanças na frequência e dissipação do filme formado sobre o sensor.

Produção e aplicação dos revestimentos

Os revestimentos foram obtidos por meio da mistura de cCNF com as argilas A ou B em diferentes proporções. As formulações foram aplicadas manualmente sobre papel cartão (gramatura de 240 g m^{-2}) utilizando uma barra extensora com espessura de 200 μm.

Caracterização morfológica

A morfologia da superfície dos materiais revestidos foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando o equipamento Inspect F50 (Thermo Fisher Scientific), em modo de elétrons retroespalhados a 20 kV. As amostras foram previamente recobertas com uma fina camada de carbono para garantir condutividade elétrica.

Análise de transmissão de vapor d'água

A taxa de permeabilidade ao vapor d'água (TPVA) dos materiais revestidos foi determinada conforme a norma ASTM E96/E96M-16 (método úmido). As amostras foram fixadas na abertura de recipientes contendo água destilada e, em seguida, colocadas em uma câmara climática com umidade relativa controlada a 50% e temperatura constante de 23 ºC. A perda de massa dos recipientes foi monitorada periodicamente, sendo a TPVA calculada com base na taxa de variação de massa ao longo do tempo. Foram ensaiados três corpos de prova de cada amostra.

Análise de resistência à graxa

A resistência à graxa dos materiais revestidos foi avaliada de acordo com a norma TAPPI T 559, utilizando-se um *kit* de 12 soluções (com proporções específicas de óleo de rícino, tolueno e n-heptano). Para isso, aplicou-se uma gota de cada uma das soluções de teste diretamente sobre a superfície do papel e, após 15 s, o excesso foi removido. O nível de resistência foi definido como o maior número do *kit* que não causou mancha ou penetração visível no material. O teste foi feito em cinco pontos diferentes de cada amostra.

Análise de transmissão de oxigênio

A taxa de permeabilidade ao oxigênio (TPO_2) dos materiais revestidos foi determinada no Centro de Tecnologia de Embalagem (CETEA) do Instituto de Tecnologia de Alimentos (ITAL), conforme a norma ASTM D3985-24. A análise foi realizada a 23 ºC, em condição seca, utilizando o equipamento OXTRAN ST (Mocon Inc.) operado com oxigênio puro como gás permeante. Foram ensaiados três corpos de prova de cada amostra.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com o objetivo de investigar as interações entre cCNF e os argilominerais A e B, foram realizadas análises de potencial zeta e experimentos de QCM-D. A suspensão de cCNF foi combinada com cada mineral em diferentes proporções, e o potencial zeta das misturas foi medido. As suspensões puras de cCNF (+52 mV) e argila B (−34 mV) apresentaram boa estabilidade coloidal ($|\zeta| \geq 25$ mV), enquanto a argila A mostrou baixa estabilidade (−18 mV). As misturas cCNF+B mantiveram estabilidade coloidal até 70% (m/m) de argila. Acima desta proporção (mistura 20% cCNF + 80% argila B), observou-se inversão de carga e floculação, evidenciando neutralização de cargas e formação de agregados densos. Já nas misturas cCNF+A, não houve inversão de carga, indicando menor densidade de carga superficial da argila A. Esses resultados destacam a importância do controle da estabilidade coloidal para obtenção de misturas homogêneas, fator essencial para a formação de revestimentos uniformes em substratos sólidos.

Nos experimentos de QCM-D, as suspensões de cCNF e A ou B são introduzidas individualmente no equipamento, permitindo que camadas de cada componente se adsorvam sobre o cristal de quartzo, o que provoca alterações no modo de vibração do cristal. Assim, variações na frequência (Δf) e na dissipação (ΔD) são monitoradas ao longo do tempo, fornecendo informações sobre massa adsorvida e propriedades viscoelásticas das camadas depositadas. No primeiro experimento, a introdução da suspensão de cCNF levou a uma queda de Δf em torno de −20 Hz e um leve aumento em ΔD, indicando a formação de uma camada fina e relativamente rígida sobre o sensor. Quando a suspensão de argila B foi adicionada, observou-se uma nova redução de Δf (−120 Hz), refletindo a adsorção do mineral sobre a camada de cCNF, acompanhada de um aumento moderado em ΔD, típico de estruturas pouco viscoelásticas. Esses dados mostram que a interação entre cCNF e argila B resulta em camadas rígidas e/ou finas, o que sugere boa interação entre os componentes em água. Já no segundo experimento, o comportamento da cCNF foi semelhante inicialmente, com diminuição de Δf e leve aumento de ΔD. No entanto, a posterior adição da argila A causou uma queda acentuada de Δf e aumento expressivo de ΔD, características de camadas mais

espessas e viscoelásticas, indicando uma interação menos eficaz entre a cCNF e esse mineral em relação ao caso anterior.

Com base nos resultados dos estudos coloidais, foram preparadas misturas de cCNF e argilas A ou B em proporções definidas. Essas formulações foram aplicadas sobre substratos de papel cartão e, em seguida, foram avaliadas as características morfológicas das camadas formadas e as propriedades de barreira dos materiais revestidos.

Pelas imagens de MEV dos papéis, notou-se que, embora os revestimentos tenham coberto toda a superfície do substrato, não houve um acabamento liso, isto é, ainda foi possível observar a estrutura das fibras do papel sob as camadas de revestimento. Além disso, observaram-se alguns aglomerados, especialmente no revestimento cCNF + argila A, possivelmente devido à má dispersão/compatibilidade das partículas do mineral na matriz aquosa de cCNF.

O desempenho dos revestimentos frente a permeabilidade ao vapor d'água foi avaliado por meio de medidas de TPVA. Amostras controle (sem revestimento) e controle água (papel apenas umedecido com água) foram usadas para comparação. Conforme mostrado no gráfico da **Figura 1**, os materiais revestidos apresentaram valores de TPVA superiores ao do papel controle seco, indicando que a aplicação de formulações aquosas impacta a estrutura do substrato. No entanto, em relação à amostra controle água, os revestimentos promoveram uma leve redução na transmissão de vapor: cerca de 4% para a amostra com cCNF + argila A e de 5% para cCNF + argila B. Esses resultados sugerem que, embora a água contribua para o aumento da porosidade do papel, a presença de nanofibras e partículas minerais forma camadas com caminhos tortuosos que dificultam a difusão do vapor através do material.

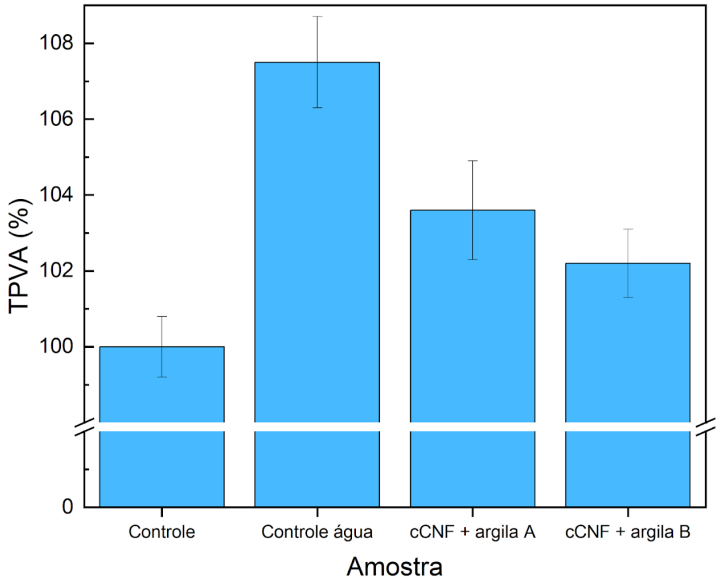

Fig. 1. Gráfico normalizado de taxa de permeabilidade ao vapor d'água dos substratos de papel sem revestimento, tratado com água e revestidos com cCNF + argila A e cCNF + argila B.

Os substratos revestidos também foram avaliados quanto à resistência à graxa. O ensaio seguiu a norma TAPPI T559, utilizando um *kit* composto por 12 soluções com proporções definidas de óleo de rícino, tolueno e n-heptano. A solução #1, composta apenas por óleo de rícino, representa a menor agressividade (menor energia de superfície), enquanto a

solução #12, com maior teor de solventes apolares, é a mais agressiva (maior energia de superfície). Como mostrado na **Figura 2a**, o papel sem revestimento foi permeado pela solução #1, indicando baixa resistência à graxa. De forma semelhante, o revestimento com cCNF + argila A (**Figura 2b**) não proporcionou melhoria significativa, também sendo permeado pela solução menos agressiva. Em contraste, o revestimento com cCNF + argila B (**Figura 2c**) resistiu à solução mais agressiva (#12), sem apresentar manchas consideráveis, evidenciando sua excelente eficiência como barreira contra graxa.

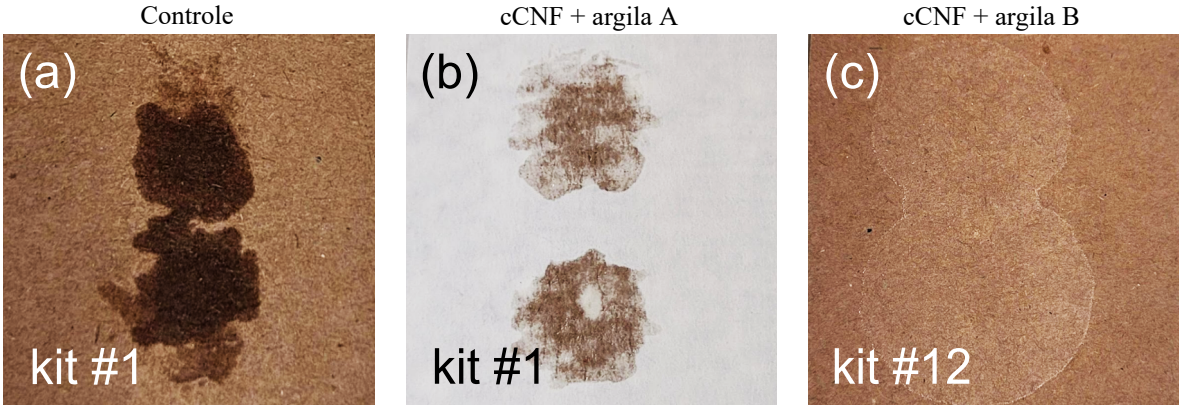

Fig. 2. Teste de resistência a graxa (*kit* 12) dos substratos de papel (a) sem revestimento, e revestidos com (b) cCNF + argila A e (c) cCNF + argila B.

Por fim, os materiais revestidos foram avaliados quanto à barreira ao oxigênio, sob condições de 23 ºC e ambiente seco. Papéis recobertos com cCNF + argila B em diferentes proporções apresentaram uma redução expressiva de TPO_2 em comparação ao papel controle, cujo valor ultrapassou o limite de quantificação do equipamento. Entre as amostras analisadas, o revestimento com a mistura de cCNF + argila B com maior fração do mineral apresentou a melhor performance, com redução superior a 96% na permeabilidade ao oxigênio. Isso evidencia a eficácia desse revestimento em formar uma barreira altamente eficiente contra permeação de gases.

5. CONCLUSÕES

Este trabalho demonstrou o potencial de revestimentos baseados em cCNF e argilominerais como alternativas sustentáveis aos materiais convencionais aplicados em embalagens de papel. Os estudos coloidais e de adsorção indicaram que a compatibilidade entre os componentes é fundamental para a formação de camadas estáveis e com boas propriedades funcionais. Em particular, a argila B apresentou melhor interação com a cCNF, resultando em sistemas coloidalmente estáveis, camadas mais homogêneas e desempenho superior nas propriedades de barreira. Os revestimentos contendo cCNF + argila B proporcionaram melhorias significativas na resistência à graxa e redução expressiva da permeabilidade ao oxigênio, confirmando sua potencialidade como material funcional para embalagens. Embora a melhoria na barreira ao vapor d'água tenha sido discreta, os resultados evidenciam o potencial da combinação entre biopolímeros e argilominerais na formulação de revestimentos sustentáveis, com propriedades moduláveis conforme a aplicação. Novas

estratégias de formulação dos materiais ou otimização dos processos de aplicação poderão contribuir para ampliar a eficiência desses sistemas, consolidando essa tecnologia como uma solução promissora para embalagens mais ambientalmente amigáveis.

6. AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), Brasil, como parte das atividades do Centro de Ciência e Desenvolvimento de Soluções para os Resíduos Pós Consumo: Embalagens e Produtos - CCD Circula, através do processo nº 2021/11967-6. O CCD Circula conta também com o apoio financeiro das seguintes empresas: Ambev, Braskem, Grupo Boticário, Klabin, Natura, Sonoco e Tetra Pak. Os autores agradecem à Fundação de Desenvolvimento da Pesquisa do Agronegócio (FUNDEPAG) pela concessão de bolsa de doutorado.

7. REFERÊNCIAS

[1] E. Afra, S. Mohammadnejad, A. Saraeyan, *Prog. Org. Coat.* **2016**, *101*, 455.
[2] C. Aulin, M. Gällstedt, T. Lindström, *Cellulose* **2010**, *17*, 559.
[3] A. H. Tayeb, M. Tajvidi, D. Bousfield, *Molecules* **2020**, *25*, 1344.
[4] A. Kathuria, S. Zhang, *Front. Mater.* **2022**, *9*.
[5] L. Alves, E. Ferraz, J. A. F. Gamelas, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2019**, *272*, 101994.