



**CAIO CESAR NEMER MARTINS**

**OBTENÇÃO DE MICROFIBRILAS DE CELULOSE  
FOSFORILADAS E SUA APLICAÇÃO COM LÁTEX DE  
BORRACHA NATURAL RETICULADO NO  
RECOBRIMENTO DE PAPEL CARTÃO**

**LAVRAS-MG**

**2022**

**CAIO CESAR NEMER MARTINS**

**OBTENÇÃO DE MICROFIBRILAS DE CELULOSE FOSFORILADAS E SUA  
APLICAÇÃO COM LÁTEX DE BORRACHA NATURAL RETICULADO NO  
RECOBRIMENTO DE PAPEL CARTÃO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, área de concentração em Processamento e Utilização da Madeira, para obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Gustavo Henrique Denzin Tonoli  
Orientador

Prof. Dr. Jordão Cabral Moulin  
Coorientador

**LAVRAS-MG**

**2022**

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca  
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Martins, Caio Cesar Nemer.

Obtenção de microfibrilas de celulose fosforiladas e sua  
aplicação com látex de borracha natural reticulado no recobrimento  
de papel cartão / Caio Cesar Nemer Martins. - 2022.

90 p. : il.

Orientador(a): Gustavo Henrique Denzin Tonoli.

Coorientador(a): Jordão Cabral Moulin.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de  
Lavras, 2022.

Bibliografia.

1. Microfibrilas de celulose. 2. Pré-tratamentos químicos. 3.  
Embalagens de papel. I. Tonoli, Gustavo Henrique Denzin. II.  
Moulin, Jordão Cabral. III. Título.

**CAIO CESAR NEMER MARTINS**

**OBTENÇÃO DE MICROFIBRILAS DE CELULOSE FOSFORILADAS E SUA  
APLICAÇÃO COM LÁTEX DE BORRACHA NATURAL RETICULADO NO  
RECOBRIMENTO DE PAPEL CARTÃO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, área de concentração em Processamento e Utilização da Madeira, para obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 18 de fevereiro de 2022.

Dr. Gustavo Henrique Dezin Tonoli	DCF/UFLA
Dra. Lina Bufalino	ICA/UFRA
Dra. Iara Fontes Demuner	DEF/UFV
Dr. Luiz Eduardo Silva	DCF/UFPI

Prof. Dr. Gustavo Henrique Denzin Tonoli  
Orientador

Prof. Dr. Jordão Cabral Moulin  
Coorientador

**LAVRAS-MG**

**2022**

## **DEDICATÓRIA**

*A Deus e minha família por todo apoio, carinho e compreensão.*

*Dedico.*

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente agradeço a Deus pelo fôlego de vida e por me iluminar em todos momentos de minha vida.

À Universidade Federal de Lavras, ao Departamento de Ciências Florestais e ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira por todo apoio prestado nesses anos.

Ao meu orientador, professor Gustavo Tonoli por todo apoio, confiança, dedicação e paciência em todos esses anos de parceria.

Aos colegas do Laboratório de Nanotecnologia Florestal por toda ajuda na elaboração da pesquisa e apoio em todos os momentos.

Aos meus pais Antônio e Célia por todo apoio, carinho e dedicação. Sem dúvida nenhuma, vocês são os responsáveis por minha caminhada até aqui.

Agradeço a minha irmã Jéssica pelo exemplo e apoio incondicional.

E por fim, agradeço a todas as pessoas que acreditaram no meu potencial, e que direta ou indiretamente contribuíram para minha formação.

Agradeço a todos de coração!

## RESUMO

A celulose é um material natural, renovável, abundante e com seu processamento, obtém-se microfibrilas de celulose (MFCs) que podem ser utilizadas de diversas formas, como por exemplo, no recobrimento de papéis para embalagens. Porém, a alta demanda energética ainda é um fator restritivo para produção em escala industrial. Com isso, o pré-tratamento das fibras celulósicas por meio da fosforilação é uma alternativa que busca facilitar o processo de obtenção das MFCs. Este trabalho tem como objetivo avaliar o efeito dos pré-tratamentos com fosforilação de polpas kraft de *Eucalyptus* sp. não branqueadas em relação à obtenção de microfibrilas de celulose (MFCs) e, posterior estudo da aplicação das MFCs fosforiladas e látex de borracha natural reticulado no recobrimento de papéis para embalagens para melhoria das propriedades de barreira. Foram aplicados pré-tratamentos nas proporções de 1,0 g de fibra/1,2 g de  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ /4,9 g de  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$  (massa molar de 1:1:1) e 1,0 g de fibra/2,5 g de  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ /10,0 g de  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$  ( massa molar de 1:2:2). Além disso, o material foi submetido ao tratamento térmico a  $150^\circ\text{C}$  em uma estufa por 20, 40 ou 60 min para ambas as proporções (1:1:1) e (1:2:2), para ativar a fosforilação. As polpas pré-tratadas foram lavadas e o pH foi ajustado para aproximadamente 7 por meio da adição de solução de NaOH. Polpas sem pré-tratamento foram analisadas como controle. As polpas foram diluídas em concentrações de 2% (m/m), para posterior fibrilação mecânica. As suspensões de MFCs foram caracterizadas pelas seguintes análises: turbidez, estabilidade em água, microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raio-X (DRX), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), consumo energético e ensaio mecânico dos filmes. Além disso, as MFCs do melhor tratamento de fosforilação foram utilizadas na proporção de 5% (m/m) como recobrimento de papel cartão em uma mistura com látex de borracha natural, com aplicação de duas camadas de gramatura de  $15 \text{ g/m}^2$ . Adicionalmente, foi testado o uso do fotoiniciador Darocur 1173 na proporção de 4% (v/v) por meio de cura UV objetivando melhorar as propriedades espalhamento e adesão do recobrimento (látex com MFCs) na superfície dos papéis. Os papéis recobertos foram submetidos às seguintes análises: caracterização das suspensões/soluções, espessura e gramatura, microscopia eletrônica de varredura (MEV), resistência a óleos, taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPVA) e permeabilidade ao vapor de água (PVA), capacidade de absorção de água (teste coob 120) e ângulo de contato/molhabilidade. O pré-tratamento de polpas kraft de *Eucalyptus* sp. não branqueadas por meio de fosforilação reduziu o consumo energético da fibrilação mecânica, aumentou a quantidade e qualidade das MFCs obtidas. O recobrimento dos papéis com látex de borracha natural reticulado e MFCs fosforiladas colaborou para melhoria das propriedades de barreira de papéis contra agentes externos, e com suporte de dados para estudos teóricos adicionais. O recobrimento dos papéis com biopolímeros é uma busca por processos ecologicamente corretos, aplicável em escala industrial de forma mais sustentável.

**Palavras-chave:** Consumo energético. Cura UV. Embalagens de papel. Nanocelulose. Pré-tratamentos químicos.

## ABSTRACT

Cellulose is a natural material, renewable, abundant, and through their processing cellulose microfibrils (MFCs) are obtained which can be used in different ways, such as packaging paper coating. However, the high energy demand is still a limiting factor for industrial scale production. Thus, the phosphorylation pretreatment of cellulosic fibers is an alternative that seeks to facilitate the process of obtaining MFCs. The objective of this study was to assess the effect of phosphorylation pretreatment on unbleached *Eucalyptus* sp. Kraft pulps to obtain cellulose microfibrils (MFC) and its further application with crosslinked natural rubber latex on paper coating to enhance barrier properties. The pretreatments were applied in the proportions of 1.0 g of fiber/1.2 g of  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ /4.9 g of  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$  (molar mass of 1:1:1) and 1.0 g of fiber/2.5 g of  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ /10.0 g of  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$  (molar mass of 1:2:2). In addition, the material was subjected to heat treatment at 150°C in an oven for 20, 40 and 60 min for both proportions (1:1:1) and (1:2:2), to activate the phosphorylation process on the fibers. The pretreated pulps were washed and the pH was corrected to approximately 7 by adding NaOH solution. Pulps without pretreatment were analyzed as control samples. The pulps were diluted to 2% (w/w), for subsequent mechanical fibrillation. For the characterization of MFCs suspensions, the following analyzes were performed: turbidity, stability in water, scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), energy consumption and tensile strength of the films. In addition, the MFCs (5% w/w) from the best phosphorylation pretreatment were mixed with natural rubber latex to coat paperboard, by applying two layers with a 15 g/m<sup>2</sup> grammage. Along with this mixture, the use of photoinitiator Darocur 1173 (4% v/v) was tested by UV curing, aiming to improve the spreading and adhesion properties on the surface of the papers. For coated papers, the following analyzes were evaluated: characterization of suspensions/solutions, thickness and weight, scanning electron microscopy (SEM), oil resistance, water vapor permeability rate (WVPR) and water vapor permeability (WVP), water absorption capacity (coob test 120) and contact angle/wetting. The phosphorylated unbleached *Eucalyptus* sp. kraft pulp reduced the energy consumption of mechanical fibrillation, as well as increased the quantity and quality of the obtained MFCs. Coating the papers with natural rubber latex and phosphorylated MFCs has helped to improve barrier properties of papers against external agents, and with data support for further theoretical studies. The coating of papers with biopolymers is a search for environmentally friendly processes, applicable on an industrial scale in a more sustainable way.

**Keywords:** Energy consumption. Paper packaging. UV cure. Nanocellulose. Chemical pretreatments.

## LISTA DE FIGURAS

### PRIMEIRA PARTE

Figura 1 – Estrutura química da celulose. ....	16
Figura 2 – Fosforilação das fibras celulósicas com possível inserção de produtos tautoméricos (a e b) nas estruturas de celulose.....	19
Figura 3 – Representação das partículas de borracha (a) estrutura de camadas e (b) pseudomicela composta por cadeias poliméricas de caráter hidrofóbico ligadas a moléculas hidrofílicas.....	26

### SEGUNDA PARTE – ARTIGOS

#### ARTIGO 1

Figura 1 – Pré-tratamentos com fosforilação das fibras celulósicas e posterior fibrilação mecânica. ....	41
Figura 2 – Espectros FTIR de filmes de MFCs obtidos a partir de polpas de <i>Eucalyptus</i> sp. não branqueadas com e sem pré-tratamento. ....	46
Figura 3 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e histograma de distribuição de diâmetro de polpas de <i>Eucalyptus</i> sp. não branqueadas com e sem pré-tratamento, mostrando o aspecto geral das MFCs obtidas com 5 passagens pelo fibrilador mecânico: a) ST; b) 1:1:1 20; c) 1:2:2 20; d) 1:1:1 40; e) 1:2:2 40; f) 1:1:1 60; g) 1:2:2 60 .....	47
Figura 4 – Turbidez das suspensões de MFCs obtidas a partir de polpas de <i>Eucalyptus</i> sp. não branqueadas com e sem pré-tratamento .....	49
Figura 5 – Estabilidade das suspensões de MFCs obtidas a partir de polpas de <i>Eucalyptus</i> sp. não branqueadas com e sem pré-tratamento após 0 h, 4 h e 8 h sob repouso.....	51
Figura 6 – Representação da deconvolução típica usada nos difratogramas.....	52
Figura 7 – Evolução do consumo de energia acumulada com o aumento do número de passagens pelo fibrilador mecânico para polpas de <i>Eucalyptus</i> sp. não branqueadas com e sem pré-tratamento.. .....	53
Figura 8 – Representação gráfica dos ensaios mecânicos dos filmes de MFCs obtidos a partir de polpas de <i>Eucalyptus</i> sp. não branqueadas com e sem pré-tratamento: a) Resistência à tração; b) Módulo de Young; c) Alongamento na ruptura; d) Curvas típicas de tensão-deformação. ....	56

## **ARTIGO 2**

Figura 1 – Espectros FTIR do látex de borracha natural (BN) e do látex de borracha natural reticulado (BNR). .....	74
Figura 2 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície e secção transversal do papel referência (SR) e dos papéis recobertos. ....	77
Figura 3 – Valores médios e desvio padrão de Cobb 120 com o papel referência (SR) e dos papéis recobertos. ....	81
Figura 4 – Valores médios e de desvio padrão do ângulo de contato da água com o papel referência (SR) e dos papéis recobertos. ....	82
Figura 5 – Valores médios e de desvio padrão da molhabilidade do papel referência (SR) e dos papéis recobertos. ....	83

## LISTA DE TABELAS

### ARTIGO 1

Tabela 1 – Projeto experimental com a codificação das amostras. ....	41
Tabela 2 – Fração cristalina de MFCs obtidas a partir de polpas de <i>Eucalyptus</i> sp. não branqueadas com e sem pré-tratamento.....	53
Tabela 3 – Valores médios de consumo de energia para formação de gel da suspensão no processo de fibrilação mecânica para os diferentes pré-tratamentos de polpas de <i>Eucalyptus</i> sp. não branqueadas. ....	55

### ARTIGO 2

Tabela 1 – Preparo e proporção das suspensões para o recobrimento dos papéis.....	69
Tabela 2 – Valores médios de pH, teor de sólidos e viscosidade das suspensões utilizadas nos recobrimentos dos papéis .....	75
Tabela 3 – Valores médios de espessura e gramatura do papel referência (SR) e dos papéis recobertos.....	76
Tabela 4 – Valores médios de TPVA, PVA e resistência a óleos do papel referência (SR) e dos papéis recobertos. ....	80

# Sumário

PRIMEIRA PARTE .....	13
1. INTRODUÇÃO GERAL .....	13
2. OBJETIVOS .....	15
2.1 Geral .....	15
2.2 Específicos.....	15
3. REFERENCIAL TEÓRICO.....	16
3.1 Celulose e suas características .....	16
3.2 Celulose microfibrilada: Meios de obtenção e aplicações.....	18
3.3 Pré-tratamentos das fibras celulósicas .....	19
3.4 Fibrilação mecânica e consumo energético .....	21
3.5 O uso do papel em embalagens .....	22
3.6 Recobrimento de papéis multicamadas .....	23
3.7 Uso de biopolímeros no recobrimento de papéis multicamadas .....	25
3.7.1 Microfibrilas de celulose (MFCs) .....	25
3.7.2 Látex de borracha natural .....	26
3.8 Considerações finais acerca do referencial teórico.....	28
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	29
SEGUNDA PARTE – ARTIGOS .....	36
Artigo 1 – Fosforilação de polpas de <i>Eucalyptus</i> sp. não branqueadas para facilitação da obtenção de microfibrilas de celulose .....	36
Artigo 2 – Papéis recobertos com látex de borracha natural reticulado e microfibrilas de celulose fosforiladas para aplicações em indústrias de embalagens .....	62
TERCEIRA PARTE - CONCLUSÕES FINAIS DA DISSERTAÇÃO .....	89

## APRESENTAÇÃO DESTA DISSERTAÇÃO

A primeira parte desta dissertação descreve uma breve introdução com as justificativas para realização do presente trabalho, os objetivos, referencial teórico para entendimento do leitor acerca do trabalho e as respectivas referências bibliográficas.

A segunda parte apresenta os artigos científicos resultantes deste trabalho. O primeiro artigo teve por objetivo testar fosfato de monoamônio ((NH<sub>4</sub>)H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) e uréia (CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O) como pré-tratamento de polpas kraft de *Eucalyptus* sp. não branqueadas para favorecer o processo de fibrilação mecânica. O objetivo do segundo artigo foi avaliar a efetividade do recobrimento de papel cartão com formulações biodegradáveis à base de látex de borracha natural, reticulado (BNR) e não reticulado (BN), microfibrilas de celulose (MFCs) e microfibrilas de celulose fosforiladas (MFCFs), na melhoria das propriedades de superfície, barreira ao vapor de água, a óleos e gases para aplicações em indústrias de embalagens.

A terceira parte apresenta as conclusões finais da dissertação e sugestões para trabalhos futuros.

## PRIMEIRA PARTE

### 1. INTRODUÇÃO GERAL

A crescente quantidade de resíduos oriundos de fontes não renováveis produzidos nas últimas décadas, associado aos seus impactos devastadores ao meio ambiente, têm instigado o meio acadêmico e industrial do mundo todo a buscarem medidas alternativas para o desenvolvimento de novos materiais de caráter sustentável. As fibras celulósicas são materiais promissores, pois são naturais, renováveis, abundantes e economicamente viáveis (ABITBOL et al., 2016). O processamento das fibras celulósicas origina variados materiais em escala nanométrica, ou seja, materiais que apresentam diâmetro menor ou igual a 100 nm em pelo menos uma de suas dimensões. De acordo com Khalil et al. (2014), as microestruturas obtidas a partir do processamento das fibras de celulose podem ser divididas em três grupos principais: nanocelulose bacteriana (BNC), celulose nanocristalina (CNC) e microfibrilas de celulose (MFCs), de modo que este último é o material de estudo deste trabalho.

Microfibrilas de celulose (MFCs) são microestruturas provindas de fibras celulósicas, após o processo mecânico de fibrilação. Características como alta resistência

e rigidez, transparência elevada e grande área superficial (AHANKARI et al., 2021), tem estimulado a aplicação desses nanocompostos em variados produtos. Apesar de ser um material promissor, o processo de obtenção das MFCs necessita de ajustes na cadeia de produção. O alto consumo energético da fibrilação mecânica é a principal barreira que impede a expansão da produção em escala industrial.

Os pré-tratamentos químicos em fibras celulósicas apresentam-se como uma alternativa que favorece a obtenção das MFCs e reduz o consumo de energia da fibrilação. Os agentes químicos promovem inchaço nas fibras e, com isso, as ligações de hidrogênio entre as MFCs são quebradas, de modo que o processo de fibrilação é facilitado (ABE, 2016). Desse modo, pré-tratamentos químicos de fibras celulósicas, como a fosforilação, por exemplo, podem atuar como facilitadores do processo de fibrilação de mecânica, conforme já relatado em outros estudos em que foram testadas diferentes metodologias, concentrações de fosfato e reagentes auxiliares (LUNEVA; EZOVITOVA, 2014; KOKOL et al., 2015; NADERI et al., 2016).

Como principais aplicações, as MFCs podem ser utilizadas como agente de reforço em compósitos poliméricos (FONSECA et al., 2019), agente de reforço em papéis (MIRMEHDI et al., 2018), embalagens de alimentos (JIN et al., 2021) e produtos biomédicos derivados da nanocelulose bacteriana (KLEMM et al., 2011). No entanto, esse estudo tem por objetivo direcionar o uso das MFCs em recobrimento de embalagens de papel, uma vez que esses materiais apresentam características capazes de proporcionar melhorias nas propriedades de superfície e de barreiras em papéis utilizados na confecção de embalagens.

Na tentativa de reduzir os impactos ambientais causados por polímeros sintéticos, a utilização do papel na fabricação de embalagens tem despertado interesse principalmente da indústria alimentícia, pois o tempo de vida desses produtos é curto e o descarte das embalagens é feito imediatamente após o consumo do alimento. Porém, a natureza hidrofílica da celulose ocasionada pelos grupos OH disponíveis em sua estrutura, torna o uso desse material em sua forma original bastante limitado devido à baixa resistência ao vapor de água. As indústrias tradicionais utilizam materiais de fontes não renováveis como recobrimento de embalagens, como o alumínio e o plástico, por exemplo. Todavia, para que o processo se torne ecologicamente correto, materiais de origem biológica são ideais substituir materiais sintéticos no recobrimento de papéis para embalagens.

Com a finalidade de melhorar as propriedades de barreira das embalagens de papel, diversos materiais de origem biológica já foram estudados, tais como polissacarídeos (amido e quitosana), proteínas (látex de borracha natural) e materiais de origem lipídica (ceras e ácidos graxos de cadeia longa). Chi, Wang e Catchmark (2020) investigaram o uso de amido quimicamente modificado como recobrimento de embalagens. O papelão recoberto com esse material, exibiu uma morfologia de superfície bastante homogênea, melhor resistência mecânica e excelentes propriedades de barreira contra o vapor de água, graxa e óleo. Em outro estudo, Syahida et al. (2020) estudaram o efeito da cera de palma em filmes para aplicação em embalagens de alimentos. Observou-se melhoria nas propriedades mecânicas e maior resistência ao vapor de água, influenciado pela natureza hidrofóbica do material.

As embalagens de papel recobertas com materiais de origem biológica podem ser uma alternativa viável para reduzir ou mitigar problemas relacionados à permeabilidade ao vapor de água e a gases ( $O_2$  e  $CO_2$ ), atividade antimicrobiana e propriedades mecânicas. Espera-se que às características oferecidas pelas embalagens de papel com recobrimento se aproximem das características de uma embalagem ideal, prolongando a vida útil dos alimentos ao máximo possível e, com isso, garantindo que a qualidade do produto permaneça inalterada até o consumidor final.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Geral**

Este trabalho tem como objetivo avaliar o efeito dos pré-tratamentos com fosforilação de polpas kraft de *Eucalyptus* sp. não branqueadas em relação à obtenção de microfibrilas de celulose (MFCs) e, posterior estudo da aplicação das MFCs fosforiladas e látex de borracha natural reticulado no recobrimento de papéis para embalagens para melhoria das propriedades de barreira.

### **2.2 Específicos**

1. Avaliar o efeito das diferentes condições de pré-tratamentos com fosforilação na qualidade da fibrilação mecânica das fibras;
2. Verificar as mudanças das características morfológicas e estruturais das MFCs com a aplicação de pré-tratamentos com fosforilação;

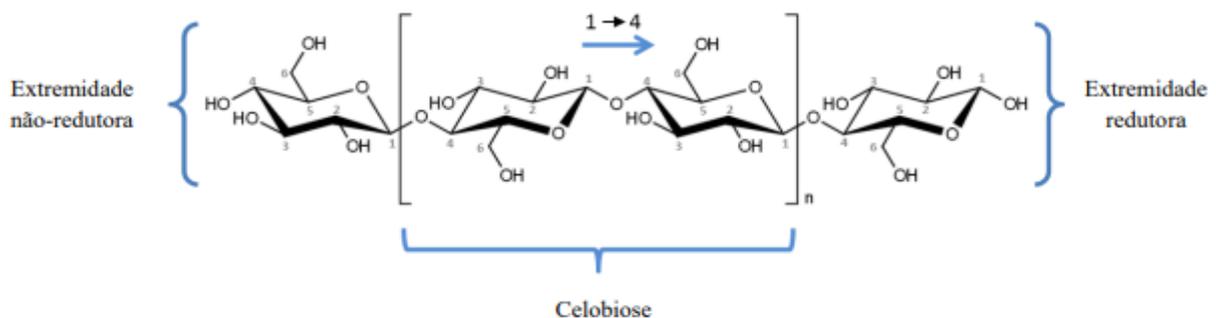
3. Analisar a influência das MFCs fosforiladas no recobrimento de papéis destinado à produção de embalagens;
4. Avaliar as características dos papéis recobertos com látex de borracha natural reticulado e MFCs utilizando a cura UV.

### 3. REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 Celulose e suas características

A celulose ( $C_6H_{10}O_5$ )<sub>n</sub> é um polissacarídeo de estrutura linear não ramificado, formado por unidades de anidroglicopiranosose unidas por ligações β 1-4. Os monômeros de glicose se dispõem de forma paralela, o que possibilita a formação de ligações de hidrogênio entre si. A unidade básica repetitiva da celulose é a celobiose (Figura 1), composta pela união de monômeros de glicose (FENGEL; WEGENER, 1984). A estrutura da molécula de celulose exibe três hidroxilas livres (carbonos 2, 3 e 6), o que confere um caráter predominante hidrofílico. Essas moléculas agregam-se repetidamente e formam as MFCs, em que regiões cristalinas ordenadas se alternam com regiões amorfas desordenadas (SJÖSTROM, 1981).

Figura 1 – Estrutura química da celulose.



Fonte: (CAMARGOS, 2016).

A parede celular dos materiais lignocelulósicos é formada por arranjos concêntricos divididos em camadas com diferentes orientações dos elementos estruturais e composição química. De acordo com Verdeil et al. (2007), o processo da divisão celular do tecido vegetal se inicia com a formação da lamela média (LM) entre o novo par de células formadas, promovendo a união dessas células. Em seguida, ocorre a formação das MFCs no interior da célula, compondo a parede primária (PP). A parede primária é delgada devido a menor quantidade de MFCs depositadas, sendo que a espessura média

varia de 0,1 a 0,2 mm. Logo após, ocorre a deposição de MFCs sobre a parede primária seguindo diferentes orientações, formando três subcamadas distintas conhecidas como S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub> e S<sub>3</sub>, em que a união dessas camadas é conhecida como parede secundária (PS). A parede secundária é responsável por abrigar a maior parte das MFCs da parede celular das fibras, com espessura média variando de 1 a 5 mm.

No interior das microfibrilas imersas na parede celular, existem regiões cristalinas e amorfas. As regiões cristalinas são compostas por estruturas denominadas de polimorfos de celulose. Essas estruturas constituem arranjos geométricos que se repetem ao longo dos eixos principais e formam os cristais de celulose. A celulose exibe seis formas polimórficas diferentes, ou seja, celulose I, II, III, IV, V e VI (ATALLA et al., 1984).

A forma mais cristalina encontrada na natureza é a celulose do tipo I, que pode ser descrita por uma célula unitária triclinica (celulose I $\alpha$ ) ou monoclinica (celulose I $\beta$ ). Nos dois casos, as cadeias de celulose são orientadas de forma paralela, diferindo apenas a intensidade e os planos em que as ligações de hidrogênio estão presentes (JIN et al., 2016). A celulose do tipo II pode ser formada a partir da celulose I por mercerização ou regeneração. O processo de mercerização consiste em submeter a celulose à ação de uma solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) em condições específicas. De acordo com a concentração da solução de NaOH, temperatura e agitação mecânica, a celulose do tipo I pode ser convertida em diversas formas álcali cristalinas com diferentes estruturas, conteúdo de NaOH e água (MARZOUK et al., 2019). Por outro lado, o processo de regeneração consiste no preparo de uma solução isotrópica de celulose na forma de um derivado. Esta solução é extratada por meio de um orifício giratório após a recristalização da celulose durante a etapa de coagulação (KROON-BATENBURG; KROON; NORTHOLT, 1986).

A orientação das cadeias de celulose do tipo II é antiparalela, resultando em ligações de hidrogênio mais fortes em relação à orientação paralela. Este fato permite maior estabilidade à celulose do tipo II em comparação à celulose do tipo I. Apesar da celulose do tipo I ser menos estável que a celulose do tipo II, a primeira apresenta maior módulo de elasticidade. A conversão da celulose do tipo I em celulose do tipo II é considerada irreversível, uma vez que a celulose do tipo I é oriunda do processo de biossíntese (NISHIYAMA; LANGAN; CHANZY, 2002).

Em relação aos tipos de ligações de hidrogênio formadas pelos grupos hidroxilas nas moléculas de celulose, existem as ligações intramoleculares e intermoleculares. De acordo com Rabideau et al. (2013), as ligações intramoleculares são responsáveis por

gerar a rigidez da cadeia de celulose. As ligações intermoleculares formam estruturas microscópicas conhecidas como microfibrilas ou nanofibrilas (dependendo do diâmetro do material fibrilar obtido), de modo que estas se unem para formar as fibrilas, que ordenadas formam as paredes celulares das células das fibras, ou seja, as ligações intermoleculares participam diretamente da formação da fibra vegetal.

### **3.2 Celulose microfibrilada: Meios de obtenção e aplicações**

O recente avanço do processamento de materiais derivados de biomassas vegetais, permitiu que materiais de escala microscópica fossem produzidos e aplicados em diversos segmentos industriais. A celulose microfibrilada (CMF) é um conceito tecnológico utilizado pela indústria para caracterizar o material fibrilado com diâmetro médio inferior a 100 nm e comprimentos que podem alcançar mais de 10  $\mu\text{m}$  (Zambrano et al., 2020).

Esse material é uma alternativa viável para substituição de polímero sintéticos devido às suas propriedades químicas, físicas, mecânicas e estruturais. Características como abundância natural, origem renovável, atoxicidade e biodegradabilidade, têm despertado o interesse em indústrias do mundo todo como possíveis substitutos de polímeros não renováveis (KAUSHIK; SINGH, 2011). Devido à sua versatilidade, as MFCs vêm sendo utilizadas em alguns setores industriais, tais como: fármacos, cosméticos, eletrônicos, tintas, filmes, embalagens, fibrocimento e biomedicina (ARANTES et al., 2017). Porém, estudos ainda são necessários para avaliar sua aplicação em outros segmentos industriais.

Os métodos de obtenção das MFCs podem ser mecânico, enzimático ou ambos (ROL et al., 2019). Dentre os métodos enzimáticos destacam-se aqueles que utilizam enzimas para gerar a degradação da celulose, conforme estudado por Eibinger et al. (2017) e Houfani et al. (2020). Os métodos mecânicos são os mais utilizados para obter essas nanoestruturas, entre eles os mais comuns são o *cryocrushing*, o homogeneizador de alta pressão, o microfluidizador e o moinho ultrafino (TARRÉS et al., 2020). Apesar da grande eficiência, o alto consumo de energia requerido limita sua aplicação em escala industrial. Como alternativa para favorecer o processo de fibrilação mecânica, pré-tratamentos químicos que enfraquecem as ligações de hidrogênio entre os componentes da parede celular da fibra (DIAS et al., 2019; IZWAN et al., 2020) ou inserem grupos químicos na estrutura da celulose (KAYES PATOARY et al. 2020; QU et al., 2021) são amplamente testados. Com isso, é comum submeter fibras celulósicas a algum pré-

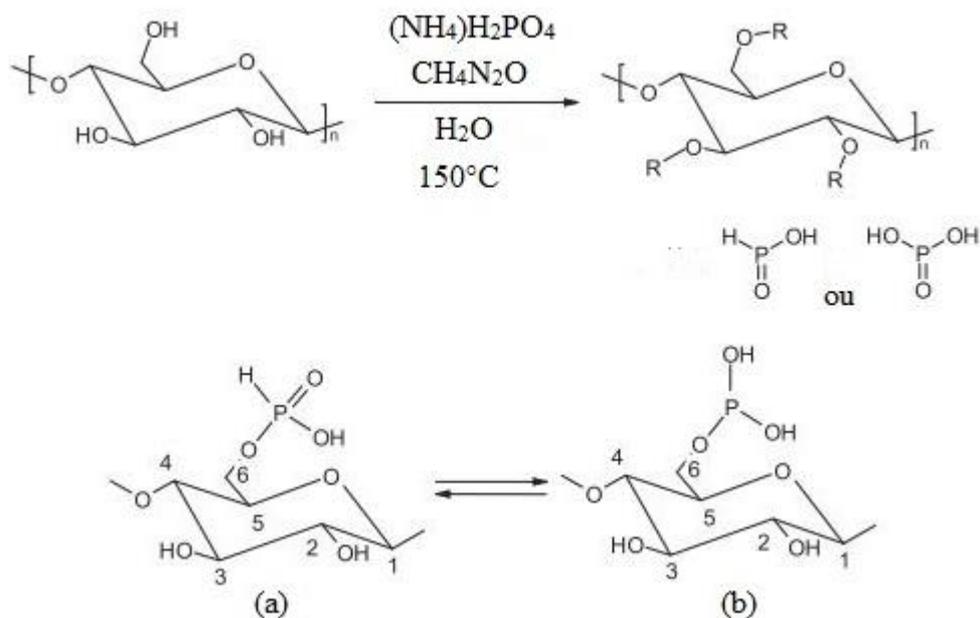
tratamento químico antes da fibrilação mecânica para posteriormente obter MFCs melhor individualizadas, consumindo consideravelmente menos energia.

### 3.3 Pré-tratamentos das fibras celulósicas

Os pré-tratamentos são considerados alternativas que contribuem para obtenção de MFCs individualizadas com redução do consumo energético. Os agentes químicos possibilitam o intumescimento das fibras por meio da interação entre o solvente e grupos hidroxila da celulose. O processo se inicia com a degradação da estrutura fibrilar por inchamento da fibra e, concomitantemente as moléculas de solvente são inseridas entre as cadeias, quebrando as ligações intermoleculares. Esta etapa permite que as estruturas internas das fibras fiquem mais expostas para serem fibriladas por meio de métodos mecânicos (DURÃES et al., 2020).

Os agentes químicos atuam não somente na superfície das fibras, como também nas camadas mais internas, sendo que os métodos mais comuns para posterior obtenção das MFCs por hidrólise são: mercerização (WANG et al., 2014), acetilação (PACAPHOL; AHT-ONG, 2017), isocianato (XU et al., 2020), carboximetilação (LIU et al., 2020), cationização (SILVA et al., 2020), entre outros. O método de hidrólise por fosforilação pode ser utilizado para introduzir grupos funcionais fosfatos na estrutura da celulose, utilizando a piridina/oxicloreto de fósforo (LIGUORI; MORENO-MARRODAN; BARBARO, 2020), dimetilformamida (DMF) / uréia / ácido fosfórico (WU et al., 2021), ou água / uréia / fosfato de monoamônio (NADERI et al., 2016), conforme mostrado na Figura 2.

Figura 2 – Fosforilação das fibras celulósicas com possível inserção de produtos tautoméricos (a e b) nas estruturas de celulose.



Fonte: Adaptado de Kokol et al. (2015).

Ghanadpour et al. (2015) estudaram o efeito da esterificação com fosfatos na produção de MFCs. Foram obtidas nanofibrilas fosforiladas com largura entre 3-4 nm e rendimento final de 60% utilizando uma mistura de sulfito, uréia e  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  com pH ajustado para 9,5, seguido de fibrilação mecânica utilizando um homogeneizador de alta pressão. Os autores afirmaram que a fosforilação das fibras é rápida e que o tempo de reação ideal é primordial para otimizar o procedimento.

Noguchi, Homma e Matsuba (2017) avaliaram a eficiência da obtenção das MFCs por meio de fosforilação. Os resultados obtidos pela medição do grau médio de polarização mostraram que todas as amostras continham a estrutura cristalina da celulose tipo I e que seus índices de cristalinidade estavam entre 84 e 86%. Quando a polpa fosforilada foi suspensa em água deionizada e submetida ao processo de fibrilação em um homogeneizador de alta pressão, a transparência e a viscosidade aumentaram notavelmente e atingiram uma aparência gelatinosa.

Rol et al. (2020) investigaram a fosforilação da celulose em meio aquoso visando aumentar o conteúdo final de fósforo. Foram testadas diferentes adsorções de sais de fosfato variando a constante de solubilidade. Os autores relataram que a análise de ressonância magnética nuclear revelou que a fosforilação afetou toda rede de prótons de celulose e, que essa reação ocorreu substancialmente nas regiões amorfas das fibras. Além disso, observou-se que a inserção de grupos fosfato não afetou as propriedades físicas das fibras, o que garantiu a qualidade do material obtido.

### 3.4 Fibrilação mecânica e consumo energético

O moinho ultrafino Super MassColloider (Masuko Sangyo MKCA6-2) é um dos métodos mecânicos de fibrilação mais difundidos e seu funcionamento baseia-se nas forças de cisalhamento. Soluções aquosas de fibras celulósicas com consistência de aproximadamente 2 % (m/m), são submetidas a passagens pelo moinho por meio de um espaço entre dois discos, um estático e outro girando com rotações de aproximadamente 1500 rpm. Durante a passagem da polpa, as forças de cisalhamento geradas são capazes de romper as ligações formadas pelas moléculas de celulose, expondo as MFCs na parede celular das fibras (DUFRESNE, 2020).

A fibrilação mecânica utilizando o moinho exige que a polpa celulósica passe por mais vezes pelo equipamento para obtenção de maior quantidade MFCs individualizadas. No entanto, o alto consumo de energia requerido limita sua aplicação em escala industrial. Estudos relatam que quando a polpa celulósica é submetida a um menor número de passagens pelo equipamento, a fibrilação torna-se ineficiente e reduz a quantidade de MFCs obtidas (DIAS et al., 2019). Uma estratégia comumente utilizada para obtenção de MFCs individualizadas com menor consumo de energia é a interrupção do processo de moagem quando o aspecto gelatinoso é observado. O gel formado indica que as MFCs foram formadas e que, a partir desse instante, a passagem da polpa pelo equipamento torna-se inviável economicamente (ZENG et al., 2020).

Malucelli et al. (2019) avaliaram a influência dos pré-tratamentos químicos de polpas kraft de *Eucalyptus* sp. branqueada para obtenção das MFCs. Para isso, foram testados pré-tratamentos químicos usando NaOH e oxidação mediada por TEMPO antes da fibrilação do material. Os autores afirmaram que os pré-tratamentos químicos influencia o consumo de energia para a obtenção de MFCs. A fibrilação após oxidação mediada por TEMPO apresentou maior eficiência energética quando avaliado o consumo, em que a polpa sem tratamento consumiu 3,8 kWh/kg e a polpa pré-tratada consumiu 3,1 kWh/kg, propiciando 18% de redução no consumo energético.

Outros fatores colaboram diretamente para maior eficiência do processo de obtenção das MFCs, entre eles destaca-se o processo de hornificação das fibras. Segundo Ding et al. (2019), a hornificação é o conjunto de alterações físico/químicas que as fibras sofrem quando são submetidas ao processo de secagem, de modo que algumas dessas alterações são consideradas irreversíveis, mesmo após a reidratação.

Salmén e Stevanic (2018) estudaram o efeito das condições de secagem das fibras de polpa kraft branqueada pré hidrolisada. Foi avaliada a influência das variáveis de secagem de temperatura, umidade final e pH da polpa. Os autores relataram que o processo de secagem das polpas com temperaturas elevadas resultou em maior agregação das MFCs ocasionado pela redução do inchaço das fibras secas. Além disso, o índice de cristalinidade aumentou em função do maior ordenamento das moléculas de celulose. O processo de obtenção das MFCs tornou-se limitado, uma vez que as áreas de superfície das fibras ficaram menos acessíveis quando comparadas às fibras que não passaram pelo processo de secagem.

### **3.5 O uso do papel em embalagens**

De acordo com a resolução RDC nº 259, de 20 de setembro de 2002 (BRASIL, 2002), as embalagens são qualquer forma de acondicionamento destinado a cobrir, proteger, empacotar, envasar e manter os produtos preservados até a sua comercialização. Com o objetivo de manter a qualidade e a integridade do produto, inovações tecnológicas são cada vez mais comuns e necessárias nesse mercado. Contudo, o amplo uso de materiais de origem não renovável na fabricação de embalagens é considerado um problema do ponto de vista ambiental. Estudos revelam que aproximadamente 40% dos materiais utilizados na produção de embalagens são derivados de fontes não renováveis, gerando múltiplos danos ao ambiente quando são descartados (DAS e TIWARI., 2018). Nesse sentido, o uso do papel na fabricação de embalagens se destaca por ser abundante, atóxico, biodegradável e de baixo custo de comercialização comparado a outros materiais.

Diversos tipos de papéis podem ser aplicados na formulação de embalagens, entre eles o papel cartão. Este material é composto por multicamadas de celulose sobrepostas, com gramatura superior a 180 g/m<sup>2</sup> e pode ou não apresentar recobrimento em sua superfície (RASTOGI; SAMYN, 2015). A composição do papel cartão pode apresentar variações em relação ao tipo de material utilizado e o número de camadas que o compõem. Quando o papel cartão é produzido a partir de fibras curtas, o material gerado é mais homogêneo e oferece excelentes condições de acabamento de superfície para embalagens que exigem um bom desempenho visual. O papel cartão produzido com fibras longas proporcionam às embalagens aumento da resistência mecânica, de modo que são comumente utilizados em produtos que necessitam de maiores esforços

mecânicos, como por exemplo, materiais para construção (INDRIATI; ELYANI; DINA, 2020).

O papel cartão pode ser dividido em quatro camadas principais: verso, miolo, capa e *coating*. O verso é a camada mais externa, sendo constituído por materiais que apresentam bom desempenho em relação a impressão e envase, uma vez que os fabricantes utilizam essa região para descrever as informações inerentes ao produto. O miolo é a camada responsável por garantir a resistência à compressão e ao rasgo. Essa camada geralmente é composta por pasta mecânica, carga mineral e celulose virgem. A capa é camada sobreposta ao miolo e tem como finalidade servir de suporte para a impressão da embalagem. Esta camada é composta por celulose branqueada e recebe uma última camada conhecida por *coating* ou *couchê*, em que são aplicadas tintas para recobrir e diminuir a porosidade do papel, proporcionando brilho e lisura à superfície mais externa (VERA; CANELLAS; NERÍN, 2020).

Os tipos de papel cartão mais utilizados são o duplex e o triplex. O cartão duplex é composto por três camadas sobrepostas com aplicação de *coating* na superfície, sendo que o verso não é branqueado. Esse material é o mais utilizado na produção de embalagens de papel cartão, podendo ser empregado nos segmentos de alimentos, higiene, brinquedos, calçados, materiais de construção, entre outros (YENIDOĞAN, 2020). O cartão triplex apresenta a mesma composição do cartão duplex, variando apenas a coloração branqueada do verso. As aplicações mais comuns pertencem aos setores de cosméticos, perfumarias, produtos farmacêuticos, higiene pessoal, festas e materiais para informática (BIJI et al., 2015).

### **3.6 Recobrimento de papéis multicamadas**

O uso da nanotecnologia em embalagens de alimentos tende a crescer rapidamente nos próximos anos devido à demanda por materiais ecologicamente corretos, além da necessidade em prolongar o tempo de vida útil dos produtos nas prateleiras. O ramo alimentício tem investido maciçamente em novas tecnologias que substituam embalagens com polímeros derivados do petróleo por biopolímeros, como por exemplo, os papéis revestidos com filmes de nanocelulose (AULIN; STRÖM, 2013).

Os papéis utilizados na fabricação de embalagens são compostos basicamente por fibras celulósicas, sendo essas estruturas formadas por moléculas de celulose de cadeia longa, alternando regiões cristalinas e amorfas. A celulose apresenta ao longo de sua

estrutura, sítios OH e rede de fibra porosa, o que lhe confere caráter hidrofílico e, conseqüentemente, propriedades de barreira limitadas (WANG et al., 2021).

Com isso, as embalagens de papel são susceptíveis à retenção de água do meio ambiente ou do alimento, o que torna as forças físicas e mecânicas das embalagens fragilizadas. A migração de umidade pode ocorrer no papel por difusão de vapor de água através dos espaços vazios, bem como na forma condensada através das paredes das fibras (ISTIQOLA; SYAFI UDDIN, 2020). Com o objetivo de reverter o problema das propriedades de barreira das embalagens de papel, diversos estudos com recobrimento de papéis têm sido propostos.

Os recobrimentos são quaisquer tipos de cobertura que podem ser depositados na superfície dos alimentos ou entre seus componentes, como por exemplo, as embalagens que armazenam o produto. Estes atuam como barreira a gases e ao vapor de água, modificando a atmosfera interna do alimento, reduzindo o processo de deterioração e garantindo que a qualidade inicial do alimento permaneça (JIN et al., 2021). Para a formulação das embalagens, é necessário que a escolha dos materiais para o recobrimento atenda à alguns requisitos, como por exemplo, polímeros com boa aderência à superfície dos papéis, sem modificação do sabor, odor e boa aparência para acabamento (DELEZUK et al., 2017).

Tanpichai et al. (2020) investigaram o efeito da quitosana com diferentes pesos e concentrações nas propriedades térmicas, mecânicas e molhabilidade dos papéis. Os autores relataram que os papéis revestidos com quitosana de alto peso molecular (2100 kDa) melhoraram as propriedades mecânicas e de molhabilidade em comparação aos papéis tratados com quitosana de baixo peso molecular (25 kDa). As melhorias dessas propriedades estão associadas ao alto peso molecular da quitosana, pois esses elementos preenchem as cavidades entre as fibras de celulose e interagem com as hidroxilas livres das moléculas de celulose, resultando em uma estrutura entrelaçada.

Vaezi, Asadpour e Sharifi (2019) estudaram o efeito dos nanocompósitos formados por amido catiônico (AC) e celulose nanocristalina biodegradável (CNC) como recobrimento de embalagens de papel kraft. As imagens de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FESEM) mostraram que após a aplicação da camada de recobrimento do papel com a mistura de AC e 5% de CNC, a porosidade da superfície dos papéis reduziu notavelmente. Observou-se a formação de uma camada de recobrimento AC/CNC bastante uniforme. Além disso, o recobrimento com nanocompósitos AC/CNC aumentou o peso do recobrimento e espessura dos papéis.

Neste caso, a maior concentração de CNC proporcionou maior resistência ao óleo, ao ar, à tração, além de reduzir a absorção de água e aspereza.

### **3.7 Uso de biopolímeros no recobrimento de papéis multicamadas**

Os biopolímeros são obtidos a partir de recursos renováveis por ação de diferentes organismos, tais como plantas, animais, microrganismos, além da síntese química utilizando açúcares, óleos, amidos e gorduras. Grande parte desses elementos apresentam natureza renovável e atoxicidade ao meio ambiente (FERFERA-HARRAR; DAIRI, 2014). Estudos têm direcionado esforços para obtenção de novos biopolímeros a partir de resíduos de produtos alimentícios e *commodities* agrícolas. O aproveitamento desses recursos possibilita ganhos ambientais e econômicos, visto que outrora esses materiais são descartados pelas empresas responsáveis por sua produção (MARAVEAS, 2020).

Esses recursos são promissores devido às propriedades de biodegradabilidade, biocompatibilidade e baixo custo da matéria-prima, sendo uma alternativa que visa substituir polímeros à base de petróleo em razão aos danos causados ao meio ambiente (ELSABEE; ABDOU, 2013). Os biopolímeros mais utilizados como recobrimento de papéis para embalagens são derivados da celulose, amidos, gomas, quitosana ou quitina, proteínas (animal ou vegetal) e lipídeos (SHARMA et al., 2019; DURAN; KAHVE, 2020; SHEN et al., 2021), sendo que neste estudo serão testados recobrimentos utilizando MFCs fosforiladas e látex de borracha natural.

#### **3.7.1 Microfibrilas de celulose (MFCs)**

Com o objetivo de solucionar os problemas relacionados à barreiras e propriedades de superfície das embalagens de papel, as microfibrilas de celulose vêm apresentando bons ganhos em relação às propriedades mecânicas e redução da porosidade dos papéis, além de características como origem natural e renovável, transparência elevada, atoxicidade, entre outras (KUMAR et al., 2017; LOURENÇO et al., 2020; CHERIAN et al., 2022).

Estudos com a aplicação das MFCs no recobrimento de papéis para embalagens sugerem um efeito positivo sobre o módulo de elasticidade, ganho de resistência mecânica e melhoria das propriedades de barreira. Jin et al. (2021) avaliaram o comportamento das MFCs no recobrimento de papéis utilizados em embalagens de alimentos. Os resultados

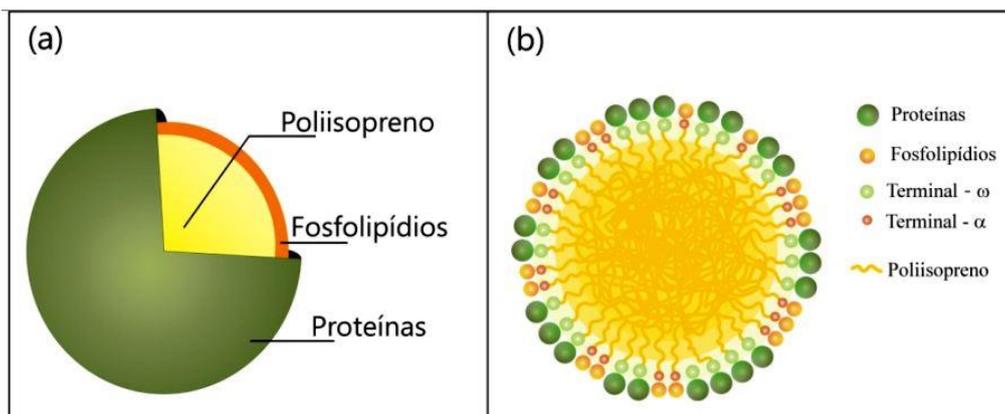
encontrados mostraram que o aumento da adição de MFCs contribuiu para o aumento da viscosidade e viscoelasticidade dos papéis. Além disso, os papéis recobertos com adição de MFCs apresentaram valores de Cobb reduzido, elevação da resistência ao ar e resistência à tração.

Yook et al. (2020) investigaram os efeitos do peso do recobrimento e o comportamento das MFCs nas propriedades de barreira dos papéis recobertos. O peso do recobrimento com as MFCs afetou o desempenho das barreiras, sendo que o peso do recobrimento com melhores resultados foi de 10 g/m<sup>2</sup>. Além disso, as MFCs com diâmetros menores foram vantajosas para reduzir a permeação de substâncias como vapor de água e oxigênio. A maior superfície de contato entre esses materiais possibilita a formação de mais ligações de hidrogênio entre as partículas pertencentes ao recobrimento, reduzindo a porosidade.

### 3.7.2 Látex de borracha natural

O látex de borracha natural é uma dispersão coloidal de substâncias não-borracha e partículas de borracha imersas em uma solução com aspecto leitoso (PYAY et al., 2019). Esse material pode ser oriundo de diversas espécies arbóreas, contudo a espécie *Hevea brasiliensis*, conhecida popularmente como seringueira é a principal produtora em escala comercial. Essa substância é constituída por proteínas, aminoácidos, carboidratos, lipídios, ácidos nucleicos e outros compostos inorgânicos (BOTTIER, 2020). As partículas apresentam formato esférico, sendo que as moléculas poli(cis-1,4-isopreno) são as principais constituintes, representando cerca de 40% da composição total. Externamente, essas moléculas são envoltas por uma membrana de proteínas (Figura 2b), o que proporciona a formação de cargas negativas nessa região.

Figura 3 – Representação das partículas de borracha (a) estrutura de camadas e (b) pseudomicela composta por cadeias poliméricas de caráter hidrofóbico ligadas à moléculas hidrofílicas.



Fonte: (THREADINGHAM et al., 2000).

Os materiais que utilizavam o látex em seus primórdios tinham por característica forte aderência sob o calor e elevada rigidez no frio, além do odor desagradável. Após anos de estudos, Charles Goodyear desenvolveu o processo conhecido como vulcanização do látex, que consiste em misturar a borracha extraída com enxofre sob aquecimento. Este processo permitiu a formação de ligações intermoleculares (ligações cruzadas entre as moléculas poliméricas) de forma tridimensional, formando uma substância mais homogênea (WANG; EASTEAL; EDMONDS, 2008). Com isso, os produtos que utilizavam látex em sua formulação sofreram grandes transformações, tais como: maior resistência à tração na ruptura, aumento da resistência à ação de ácidos e álcalis, redução da solubilidade e alongação, entre outros (GAZAL et al., 2018).

Atualmente, o látex de borracha natural pode sofrer alterações tanto em relação à composição quanto às técnicas de processamento, variando de acordo com o fabricante. Com o objetivo de preservar e aperfeiçoar as características inerentes ao produto, o látex é submetido a um processo de maturação em que são adicionadas sob lenta agitação, quantidades específicas de agentes protetores, estabilizadores, pigmentos, curativos e antiespumantes (SAMYN; DRIESSEN; STANSSENS, 2020). Após o tempo ideal de maturação, são realizados testes que avaliam as características do material, verificando se o composto de látex apresenta bons níveis de maturação para ser utilizado na cadeia industrial.

Com ampla gama de aplicações, o látex de borracha natural é uma opção viável para o recobrimento de embalagens. Características como origem natural, caráter renovável, baixo custo e ausência de odor, credenciam o uso dessa matéria-prima (MASŁOWSKI; MIEDZIANOWSKA; STRZELEC, 2017). Além disso, o caráter hidrofóbico das partículas de borracha habilita o seu uso no recobrimento de papel para

embalagens, colaborando para melhoria das propriedades de superfície e redução da permeação de vapor de água. Entretanto, a alta pegajosidade limita o seu uso, uma vez que embalagens recobertas com esse material podem entrar em contato com outra superfície e gerar forte aderência, podendo causar danos à integridade do produto devido à eventuais rasgos (NECHITA, 2020).

Uma alternativa que busca minimizar ou extinguir tais efeitos é o uso de reticulantes na formulação da suspensão que será aplicada na superfície dos papéis (PICCHIO et al., 2018). A reticulação se inicia com a decomposição do fotoiniciador em radicais por meio da absorção de radiação UV. Estes radicais devido à sua elevada reatividade, atacam os grupos vinílicos existentes no monômero, ocorrendo o início da polimerização (iniciação). A partir de então, ocorre uma reação em cadeia, em que são formadas cadeias poliméricas constituídas pela repetição de várias unidades de monômeros. Com o prolongamento da reação, o número de cadeias poliméricas formadas aumenta, originando uma estrutura reticulada (CHOWDHURY et al., 2020). O maior grau de reticulação da suspensão permite que o recobrimento se espalhe de forma homogênea e sem defeitos na superfície do papel, além de reduzir sua pegajosidade.

### **3.8 Considerações finais acerca do referencial teórico**

Essa revisão bibliográfica apresentou informações relevantes para o melhor entendimento acerca da celulose, suas características e aplicações. Além disso, foram citados métodos que facilitam a obtenção de MFCs e aplicação desse material como recobrimento de papéis, que têm por finalidade o aumentar a resistência dos papéis aos diversos tipos de barreiras.

Os tópicos apresentados serviram como base para a escolha dos experimentos realizados neste estudo. Com isso, verificou-se a necessidade em adotar algum tipo de pré-tratamento das fibras para facilitar a obtenção das MFCs através da fibrilação mecânica. Foram realizados pré-tratamentos utilizando fosfato de monoamônio ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) associado à uréia ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ ), em fibras celulósicas de *Eucalyptus* sp. não branqueadas para inserir novos grupos na estrutura das fibras e com isso, obter MFCs individualizadas com menor consumo de energia.

Além disso, observou-se a necessidade da inserção de MFCs fosforiladas na formulação de algum produto com base em suas características. Desta forma, foi proposto e testado a inserção de MFCs fosforiladas juntamente com o látex de borracha natural

reticulado no recobrimento de papéis para embalagens visando à obtenção de maior resistência à entrada de vapor de água, óleo e graxa, por exemplo. Este estudo teve por objetivo contribuir para o desenvolvimento dos métodos de obtenção de MFCs com consumo de energia reduzido, além de buscar desenvolver recobrimentos de papéis com a finalidade de melhorar as propriedades de superfície, barreira ao vapor de água, a óleos e gases, visando seu emprego em papéis para embalagens.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABE, K. Nanofibrillation of dried pulp in NaOH solutions using bead milling. **Cellulose**, v. 23, n. 2, p. 1257-1261, 2016.

ABITBOL, T. et al. Nanocellulose, a tiny fiber with huge applications. **Current opinion in biotechnology**, v. 39, p. 76-88, 2016.

AHANKARI, Sandeep S. et al. Nanocellulose in food packaging: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 255, p. 117479, 2021.

AMORIM, J. D. P. et al. Plant and bacterial nanocellulose: Production, properties and applications in medicine, food, cosmetics, electronics and engineering. A review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 18, n. 3, p. 851-869, 2020.

ARANTES, A. C. C. et al. Renewable hybrid nanocatalyst from magnetite and cellulose for treatment of textile effluents. **Carbohydrate polymers**, v. 163, p. 101–107, 2017.

ATALLA, R. H.; VANDERHART, D. L. Native cellulose: a composite of two distinct crystalline forms. **Science**, v. 223, n. 4633, p. 283-285, 1984.

AULIN, C.; STRÖM, G. Multilayered Alkyd Resin/Nanocellulose Coatings for Use in Renewable Packaging Solutions with a High Level of Moisture Resistance. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, p. 2582–2589, 2013

BIJI, K. B. et al. Smart packaging systems for food applications: a review. **Journal of food science and technology**, v. 52, n. 10, p. 6125-6135, 2015.

BOTTIER, C. Biochemical composition of Hevea brasiliensis latex: A focus on the protein, lipid, carbohydrate and mineral contents. **In: Advances in Botanical Research. Academic Press**, v. 93, p. 201-237, 2020.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 259, de 20 de setembro de 2002. Regulamento técnico para rotulagem de alimentos embalados. Brasília, DF, 2002. Disponível em:

<https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/inspecao/produtos-vegetal/legislacao-1/biblioteca-de-normas-vinhos-e-bebidas/resolucao-rdc-no-259-de-20-de-setembro-de-2002.pdf/view>. Acesso em: 12 abr. 2021.

CAMARGOS, C. H. M. **Compósitos de Nanocristais e Nanofibrilas de Celulose: Preparação, Caracterização e Potenciais Aplicações em Processos de Restauração de Documentos e Obras de Arte sobre Papel.** (Dissertação de Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Química-Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2016.

CHERIAN, R. M. et al. A review on the emerging applications of nano-cellulose as advanced coatings. **Carbohydrate Polymers**, p. 119123, 2022.

CHI, K.; WANG, H.; CATCHMARK., J. M. Sustainable starch-based barrier coatings for packaging applications. **Food Hydrocolloids**, v. 103, p. 105696, 2020.

CHOWDHURY, S. et al. Poly (Vinyl) alcohol crosslinked composite packaging film containing gold nanoparticles on shelf life extension of banana. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 24, p. 100463, 2020.

DARPENTIGNY, C. et al. Ice-templated freeze-dried cryogels from tunicate cellulose nanocrystals with high specific surface area and anisotropic morphological and mechanical properties. **Cellulose**, v. 27, n. 1, p. 233-247, 2020.

DAS, P.; TIWARI, P. Valorization of packaging plastic waste by slow pyrolysis. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 128, p. 69-77, 2018.

DELEZUK, J. A. M. et al. Silk fibroin organization induced by chitosan in layer-by-layer films: Application as a matrix in a biosensor. **Carbohydrate Polymers**, São Carlos, v. 155, p. 146–151, Aug. 2017.

DIAS, M. C. et al. Influence of hemicellulose content of Eucalyptus and Pinus fibers on the grinding process for obtaining cellulose micro/nanofibrils. **Holzforschung**, v. 73, n. 11, p. 1035-1046, 2019.

DING, Q. et al. Effect of nanocellulose fiber hornification on water fraction characteristics and hydroxyl accessibility during dehydration. **Carbohydrate polymers**, v. 207, p. 44-51, 2019.

DUFRESNE, A. Preparation and Properties of Cellulose Nanomaterials. **Paper and Biomaterials**, v. 5, n. 3, p. 1-13, 2020.

DURÃES, A. F. S. et al. Influence of chemical pretreatments on plant fiber cell wall and their implications on the appearance of fiber dislocations. **Holzforschung**, v. 74, p. 949-955, 2020.

DURAN, A.; KAHVE, H. I. The effect of chitosan coating and vacuum packaging on the microbiological and chemical properties of beef. **Meat science**, v. 162, p. 107961, 2020.

EIBINGER, M. et al. Single-molecule study of oxidative enzymatic deconstruction of cellulose. **Nature communications**, v. 8, n. 1, p. 1-7, 2017.

ELSABEE, M. Z.; ABDU, E. S. Chitosan based edible films and coatings: a review. **Materials Science and Engineering. C**, Giza, v. 33, n. 4, p. 1819–1841, Jan. 2013.

FENGEL, D. E.; WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions**. Berlin: Walter de Gruyter, 1984. 613 p.

FERFERA-HARRAR, H.; DAIRI, N. Green nanocomposite films based on cellulose acetate and biopolymer-modified nanoclays: studies on morphology and properties. Iranian. **Polymer Journal**, Algiers, v. 23, n. 12, p. 917–931, 2014.

FONSECA, C. S. et al. Jute fibers and micro/nanofibrils as reinforcement in extruded fiber-cement composites. **Construction and Building Materials**, v. 211, p. 517-527, 2019.

GAZAL, U. et al. Rubber-Based Nanocomposites and Significance of Ionic Liquids in Packaging Applications. **Bionanocomposites for Packaging Applications**, p. 227-242, 2018.

GHANADPOUR, M. et al. Phosphorylated cellulose nanofibrils: a renewable nanomaterial for the preparation of intrinsically flame-retardant materials. **Biomacromolecules**, v. 16, p. 3399–3410, 2015.

HOUFANI, A. A. et al. Insights from enzymatic degradation of cellulose and hemicellulose to fermentable sugars—a review. **Biomass and Bioenergy**, v. 134, p. 105481, 2020.

INDRIATI, L.; ELYANI, N.; DINA, S. F. Empty fruit bunches, potential fiber source for Indonesian pulp and paper industry. In: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. **IOP Publishing**, v. 980, p. 012045, 2020.

ISTIQOLA, A.; SYAFI UDDIN, A. A review of silver nanoparticles in food packaging technologies: Regulation, methods, properties, migration, and future challenges. **Journal of the Chinese Chemical Society**, v. 67, n. 11, p. 1942-1956, 2020.

IZWAN, S. M. et al. Effects of benzoyl treatment on NaOH treated sugar palm fiber: tensile, thermal, and morphological properties. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, n. 3, p. 5805-5814, 2020.

JIN, E. et al. On the polymorphic and morphological changes of cellulose nanocrystals (CNC-I) upon mercerization and conversion to CNC-II. **Carbohydrate Polymers**, v. 143, p. 327–335, 2016.

JIN, K. et al. Nanofibrillated cellulose as coating agent for food packaging paper. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 168, p. 331-338, 2021.

JOSSET, S. et al. Energy consumption of the nanofibrillation of bleached pulp, wheat straw and recycled newspaper through a grinding process. **Nord. Pulp. Pap. Res. J.**, v. 29, n. 1, p. 167–175, 2014.

KAUSHIK, A.; SINGH, M. Isolation and characterization of cellulose nanofibrils from wheat straw using steam explosion coupled with high shear homogenization. **Carbohydrate Research**, v. 346, n. 1, p. 76-85, 2011.

KAYES PATOARY, M. et al. Effects of Phosphorylation Duration on the Jute Extracted Cellulose Nanofibrils Using Ultra-sonication. **ChemistrySelect**, v. 5, n. 41, p. 12750-12758, 2020.

KHALIL, H. A. et al. Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: a review. **Carbohydrate polymers**, v. 99, p. 649-665, 2014.

KLEMM, D. et al. Nanocelluloses: A new family of nature-based materials. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 50, n. 24, p. 5438–5466, 2011.

KOKOL, V. et al. Characterisation and properties of homo-and heterogenously phosphorylated nanocellulose. **Carbohydrate polymers**, v. 125, p. 301-313, 2015.

KROON-BATENBURG, L. M. J.; KROON, J.; NORTHOLT, M. G. Chain modulus and intramolecular hydrogen bonding in native and regenerated cellulose fibers. **Polymer Communications**, v. 27, n. 10, p. 290-292, 1986.

KUMAR, V. et al. Substrate role in coating of microfibrillated cellulose suspensions. **Cellulose**, v. 24, n. 3, p. 1247-1260, 2017.

LIGUORI, F.; MORENO-MARRODAN, C.; BARBARO, P. Biomass-derived chemical substitutes for bisphenol A: recent advancements in catalytic synthesis. **Chemical Society Reviews**, v. 49, n. 17, p. 6329-6363, 2020.

LIU, J. et al. Nanocomposites membranes from cellulose nanofibers, SiO<sub>2</sub> and carboxymethyl cellulose with improved properties. **Carbohydrate polymers**, v. 233, p. 115818, 2020.

LOURENÇO, A. F. et al. Cellulose micro and nanofibrils as coating agent for improved printability in office papers. **Cellulose**, v. 27, n. 10, p. 6001-6010, 2020.

LUNEVA, N. K.; EZOVITOVA, T. I. Cellulose phosphorylation with a mixture of orthophosphoric acid and ammonium polyphosphate in urea medium. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 87, n. 10, p. 1558-1565, 2014.

MALUCELLI, L. C. et al. Influence of cellulose chemical pretreatment on energy consumption and viscosity of produced cellulose nanofibers (CNF) and mechanical properties of nanopaper. **Cellulose**, v. 26, n. 3, p. 1667-1681, 2019.

MARAVEAS, C. Production of sustainable and biodegradable polymers from agricultural waste. **Polymers**, v. 12, n. 5, p. 1127, 2020.

MARZOUK, R. et al. Mercerization effect on structure and electrical properties of cellulose: Development of a novel fast Na-ionic conductor. **Carbohydrate polymers**, v. 221, p. 29-36, 2019.

MASŁOWSKI, M.; MIEDZIANOWSKA, J.; STRZELEC, K. Natural rubber biocomposites containing corn, barley and wheat straw. **Polymer Testing**, v. 63, p. 84-91, 2017.

- MIRMEHDI, S. et al. 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.
- NADERI, A. et al. Phosphorylated nanofibrillated cellulose: production and properties. **Nordic Pulp & Paper Research Journal**, v. 31, n. 1, p. 20-29, 2016.
- NECHITA, P. The influence of coating composition on the structural and functional properties of coated paper for packaging applications. **Nordic Pulp & Paper Research Journal**, v. 35, n. 3, p. 408-418, 2020.
- NECHYPORCHUK, O.; BELGACEM, M. N.; BRAS, J. Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances. **Industrial Crops and Products**, v. 93, p. 2-25, 2016.
- NISHIYAMA, Y.; LANGAN, P.; CHANZY, H. Crystal structure and hydrogenbonding system in cellulose I $\beta$  from synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 31, p. 9074-9082, 2002.
- NOGUCHI, Y.; HOMMA, I.; MATSUBA, Y. Complete nanofibrillation of cellulose prepared by phosphorylation. **Cellulose**, v. 24, p. 1295-1305, 2017.
- PACAPHOL, K.; AHT-ONG, D. Preparation of hempanofibers from agricultural waste by mechanical defibrillation in water. **Journal of Cleaner Production**, v. 142, p. 1283-1295, 2017
- PICCHIO, M. L. et al. Casein films crosslinked by tannic acid for food packaging applications. **Food Hydrocolloids**, v. 84, p. 424-434, 2018.
- PYAY, S. et al. A life cycle assessment of intermediate rubber products in Thailand from the product environmental footprint perspective. **Journal of Cleaner Production**, v. 237, p. 117632, 2019.
- QU, R. et al. TEMPO-oxidized cellulose fibers from wheat straw: Effect of ultrasonic pretreatment and concentration on structure and rheological properties of suspensions. **Carbohydrate Polymers**, v. 255, p. 117386, 2021.
- RABIDEAU, B. D.; AGARWAL, A.; ISMAIL, A. E. Observed mechanism for the breakup of small bundles of cellulose I $\alpha$  and I $\beta$  in ionic liquids from molecular dynamics simulations. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 117, n. 13, p. 3469-3479, 2013.
- RASTOGI, V. K.; SAMYN, P. Bio-based coatings for paper applications. **Coatings**, v. 5, n. 4, p. 887-930, 2015.
- ROL, F. et al. Cellulose phosphorylation comparison and analysis of phosphate position on cellulose fibers. **Carbohydrate polymers**, v. 229, p. 115294, 2020.
- SALMÉN, L.; STEVANIC, J. S. Effect of drying conditions on cellulose microfibril aggregation and "hornification". **Cellulose**, v. 25, n. 11, p. 6333-6344, 2018.

SAMYN, P.; DRIESSEN, F.; STANSSENS, D. Natural Rubber Composites for Paper Coating Applications. In: **Materials Proceedings**, v. 2, n. 1, p. 29, 2020.

SILVA, C. E. et al. Double stabilization mechanism of O/W Pickering emulsions using cationic nanofibrillated cellulose. **Journal of colloid and interface science**, v. 574, p. 207-216, 2020.

SHARMA, S. K. et al. Reinforcement of natural rubber latex using jute carboxycellulose nanofibers extracted using nitro-oxidation method. **Nanomaterials**, v. 10, n. 4, p. 706, 2020.

SHEN, Z. et al. Improving the Barrier Properties of Packaging Paper by Polyvinyl Alcohol Based Polymer Coating—Effect of the Base Paper and Nanoclay. **Polymers**, v. 13, n. 8, p. 1334, 2021.

SJÖSTRÖM, E. **Wood chemistry: fundamentals and applications**. New York: Academic Press, 1981. 223 p.

SYAHIDA, S. N. et al. Effects of palm wax on the physical, mechanical and water barrier properties of fish gelatin films for food packaging application. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 23, p. 100437, 2020.

TANPICHAI, S. et al. Mechanical and antibacterial properties of the chitosan coated cellulose paper for packaging applications: Effects of molecular weight types and concentrations of chitosan. **International journal of biological macromolecules**, v. 155, p. 1510-1519, 2020.

TARRÉS, Q. et al. Evaluation of the fibrillation method on lignocellulosic nanofibers production from eucalyptus sawdust: A comparative study between high-pressure homogenization and grinding. **International journal of biological macromolecules**, v. 145, p. 1199-1207, 2020.

THREADINGHAM, D. et al. Rubber, 3. synthetic. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, 2000.

TURBAK, A. F.; SNYDER, F. W.; SANDBERG, K. R. Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: properties, uses, and commercial potential. In: **J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp**, v. 37, 1983.

VAEZI, K.; ASADPOUR, G.; SHARIFI, S. H. Effect of coating with novel bio nanocomposites of cationic starch/cellulose nanocrystals on the fundamental properties of the packaging paper. **Polymer Testing**, v. 80, p. 106080, 2019.

VERA, P.; CANELLAS, E.; NERÍN, C. Compounds responsible for off-odors in several samples composed by polypropylene, polyethylene, paper and cardboard used as food packaging materials. **Food chemistry**, v. 309, p. 125792, 2020.

VERDEIL, J. L. et al. Pluripotent versus totipotent plant stem cells: dependence versus autonomy? **Trends in Plant Science** v. 12, p. 245-252, 2007.

WANG, H.; EASTEAL, A. J.; EDMONDS, N. Pre-vulcanized natural rubber latex/modified lignin dispersion for water vapour barrier coatings on paperboard packaging. In: **Advanced Materials Research**, v. 47, p. 93-96, 2008.

WANG, H. et al. Preparation of tough cellulose II nanofibers with high thermal stability from wood. **Cellulose**, v. 21, n. 3, p. 1505–1515, 2014.

WANG, W. et al. Multilayer surface construction for enhancing barrier properties of cellulose-based packaging. **Carbohydrate Polymers**, v. 255, p. 117431, 2021.

WU, S. et al. Functionalized phosphorylated cellulose microspheres: Design, characterization and ciprofloxacin loading and releasing properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 254, p. 117421, 2021.

XU, L. et al. Crystallization-Driven Asymmetric Helical Assembly of Conjugated Block Copolymers and the Aggregation Induced White-light Emission and Circularly Polarized Luminescence. **Angewandte Chemie**, v. 132, n. 38, p. 16818-16825, 2020.

YENIDOĞAN, S. Nanocrystalline Cellulose and Polyvinyl Alcohol Coating Application to Cardboard Packaging Papers and Investigation of the Effects on Paper Properties. **Materials Science**, v. 26, n. 3, p. 317-322, 2020.

YOOK, S. et al. Barrier coatings with various types of cellulose nanofibrils and their barrier properties. **Cellulose**, p. 1-15, 2020.

ZAMBRANO, F. et al. Using micro- and nanofibrillated cellulose as a means to reduce weight of paper products: A review. **BioResources**, v. 15, n. 2, p. 4553-4590, 2020.

ZENG, J. et al. Properties of Cellulose Nanofibril Produced from Wet Ball Milling after Enzymatic Treatment vs. Mechanical Grinding of Bleached Softwood Kraft Fibers. **BioResources**, v. 15, n. 2, p. 3809-3820, 2020.

## SEGUNDA PARTE – ARTIGOS

### Artigo 1 – Fosforilação de polpas de *Eucalyptus* sp. não branqueadas para facilitação da obtenção de microfibrilas de celulose

Caio Cesar Nemer Martins<sup>a\*</sup>, Matheus Cordazzo Dias<sup>a</sup>, Adriano Reis Prazeres Mascarenhas<sup>b</sup>, Jordão Cabral Moulin<sup>c</sup>, Lucas Braga Mulin<sup>c</sup>, Luiz Eduardo Silva<sup>d</sup>, Lina Bufalino<sup>e</sup>, Renato Augusto Pereira Damásio<sup>f</sup>, Gustavo Henrique Denzin Tonoli<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*Departamento de Ciências Florestais, Universidade Federal de Lavras, C.P. 3037, 37200-900, Lavras, MG, Brasil. \*email: caionemer13@hotmail.com.br*

<sup>b</sup>*Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Rondônia, 76940-000, Rolim de Moura, RO, Brasil.*

<sup>c</sup>*Departamento de Ciências Florestais e da Madeira, Universidade Federal do Espírito Santo, C.P. 16, 29550-000, Jerônimo Monteiro, ES, Brasil.*

<sup>d</sup>*Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal do Piauí, C.P. 681, 64900-000, Bom Jesus, PI, Brasil.*

<sup>e</sup>*Instituto de Ciências Agrárias, Universidade Federal Rural da Amazônia, C.P. 917, 67013-680, Belém, PA, Brasil.*

<sup>f</sup>*RDI Industrial, Centro de Tecnologia Fazenda Monte Alegre, St Harmonia, C.P. 03, 4275-000, Telêmaco Borba PR, Brasil.*

## RESUMO

As microfibrilas de celulose (MFCs) são promissoras para compor diversos produtos, contudo o alto consumo de energia da fibrilação mecânica limita sua produção industrial. Este trabalho teve como objetivo testar fosfato de monoamônio ((NH<sub>4</sub>)H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) e uréia (CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O) como pré-tratamento de polpas kraft de *Eucalyptus* sp. não branqueadas para favorecer o processo de fibrilação mecânica. Os pré-tratamentos foram realizados nas proporções de 1,0 g de fibra/1,2 g de (NH<sub>4</sub>)H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/4,9 g de CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O (1:1:1) e 1,0 g de fibra/2,5 g de (NH<sub>4</sub>)H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/10,0 g de CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O (1:2:2). O material foi então submetido ao tratamento térmico a 150°C em estufa por 20, 40 ou 60 min para ambas as proporções (1:1:1) e (1:2:2), com o objetivo de ativar as reações químicas da fosforilação. As MFCs foram obtidas por cisalhamento mecânico com moinho Super MassColloider e caracterizadas por análise morfológica, turbidez, estabilidade em água, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difração de Raio-X (DRX), consumo de energia e ensaio mecânico dos filmes. Os pré-tratamentos 1:1:1 em 60 min e 1:2:2 em 60 min proporcionaram microestruturas bem individualizadas. Esses pré-tratamentos reduziram o consumo de energia em 69% e 73%, respectivamente. O tratamento térmico para as reações químicas das fibras pré-tratadas influenciou mais a fosforilação do que as

proporções dos reagentes. As diferentes proporções (1:1:1 e 1:2:2) com o maior tempo de tratamento térmico (60 min) apresentaram resultados semelhantes e melhores entre os testados para facilitar efetivamente o processo de fibrilação.

Palavras-chave: Celulose microfibrilada. Consumo energético. Fibrilação mecânica. Fosforilação das fibras. Tratamento térmico.

## ABSTRACT

Celulose microfibrils (MFCs) are promising to be used in a variety of products, but the high energy consumption of mechanical fibrillation limits their industrial production. This study aimed to test monoammonium phosphate ((NH<sub>4</sub>)H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) and urea (CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O) for the pretreatment of unbleached *Eucalyptus* sp. kraft pulps to enhance the mechanical fibrillation process. Pretreatments were carried out in the proportions of 1.0 g fiber/1.2 g (NH<sub>4</sub>)H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/4.9 g CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O (1:1:1) and 1.0 g fiber/2.5 g (NH<sub>4</sub>)H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/10.0 g CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O (1:2:2), and then subjected to heating at 150°C in an oven for 20, 40, or 60 min for both proportions (1:1:1 and 1:2:2) to activate the chemical reactions of the phosphorylation. The MFCs were obtained by mechanical shearing with a Super MassColloider mill and characterized by morphological analysis, turbidity, stability in water, Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction, energy consumption, and mechanical testing of the derived films. The pretreatments 1:1:1 for 60 min and 1:2:2 for 60 min provided well-individualized microstructures. These pretreatments reduced the energy consumption by 69% and 73%, respectively. The heating used to activate the chemical reactions of the pretreated fibers has influenced more on phosphorylation than the reagent proportions. The different proportions (1:1:1 and 1:2:2) with the same heating time (60 min) showed similar and most effective results to facilitate the fibrillation process among the pretreatments tested.

Keywords: Energy consumption. Fibers phosphorylation. Mechanical fibrillation. Microfibrillated cellulose. Thermal treatment.

## 1. INTRODUÇÃO

Indústrias em todo mundo têm buscado formas sustentáveis de obter e processar matérias-primas para fabricar produtos com danos ambientais reduzidos. Materiais biodegradáveis, especialmente a celulose, têm crescido em popularidade no setor industrial. Esse recurso é promissor porque características como origem natural e renovável, ampla disponibilidade e baixo custo possibilitam seu uso em diversas aplicações (LIU et al., 2018).

Por meio do processamento da biomassa, estruturas conhecidas como microfibrilas de celulose (MFCs), podem ser obtidas a partir de qualquer fonte lignocelulósica. Essas estruturas possuem diâmetro médio inferior a 100 nm e comprimentos que podem chegar a mais de 100  $\mu\text{m}$  (ZAMBRANO et al., 2020). O interesse industrial no uso das MFCs vem crescendo devido às suas características intrínsecas, tais como alta resistência mecânica, alta transparência, elevada razão de aspecto e boa estabilidade térmica (AHANKARI et al., 2021). Desse modo, com o avanço de novas tecnologias de isolamento das MFCs, esse material tem sido bastante utilizado em compósitos e nanocompósitos (MAHFOUDHI; BOUFI, 2016), embalagens de alimentos (MATOS et al., 2019), compósitos fibrocimentícios (FONSECA et al., 2016), área biomédica e produtos farmacêuticos (JORFI, FOSTER; 2015; AMORIM et al., 2020) e dispositivos eletrônicos/magnéticos (ARANTES et al., 2017).

Os métodos de obtenção das MFCs pode ser mecânico, enzimático ou ambos (ROL et al., 2019). O método mecânico é o mais utilizado para obter essas nanoestruturas, mas o alto consumo de energia requerido limita sua aplicação em escala industrial. Pré-tratamentos que enfraquecem as ligações de hidrogênio entre os componentes da parede celular da fibra ou inserem grupos químicos na estrutura da celulose são alternativas para favorecer o processo de fibrilação mecânica (DIAS et al., 2019; ROL et al., 2020). Com isso, é comum submeter as fibras de celulose a algum pré-tratamento químico antes da fibrilação mecânica para obter MFCs individualizadas, consumindo consideravelmente menos energia.

Estudos anteriores testaram pré-tratamentos de polpas celulósicas utilizando fosfato de monoamônio ( $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ ) combinado com outros componentes químicos em diferentes concentrações. Kokol et al. (2015) investigaram a fosforilação química da celulose fibrilada usando ácido fosfórico aquoso e ácido fosfórico em uréia fundida. Os resultados revelaram que a reação entre a celulose e o ácido fosfórico resultou na inserção

de grupos fosfato na superfície ( $\text{Cel-CH}_2\text{-O-P(=O)(OH)}_2$ ) ou estruturas de fosfito tautoméricas ( $\text{Cel-CH}_2\text{-O-P(OH)}_2$  /  $\text{Cel-CH}_2\text{-O-P(H)(=O)OH}$ ), que ocorreu predominantemente em grupos hidroxila posicionados nos carbonos 3 e 6 da celulose em anéis monoméricos, sem qualquer alteração de sua estrutura cristalina.

Noguchi, Homma e Matsuba (2017) avaliaram a eficiência da obtenção das MFCs por meio da fosforilação. Os resultados obtidos pela medição do grau médio de polarização mostraram que todas as amostras continham a estrutura cristalina da celulose tipo I e que seus índices de cristalinidade estavam entre 84 e 86%. Quando a polpa fosforilada foi suspensa em água deionizada e submetida ao processo de fibrilação em um homogeneizador de alta pressão, a transparência e a viscosidade aumentaram notavelmente e atingiu uma aparência gelatinosa.

Estudos sobre o pré-tratamento de fibras vegetais por meio de fosforilação já foram relatados (NADERI et al., 2016; PATOARY et al., 2021). O caráter inovador deste estudo está em testar diferentes concentrações de solventes e tempos de tratamento térmico para ativar as reações químicas da fosforilação nas fibras. Além disso, faltam informações sobre o pré-tratamento com fosforilação em polpas kraft de *Eucalyptus* sp. não branqueadas, cujo conhecimento ampliado poderia expandir a escala de produção de MFCs. Este trabalho teve como objetivo testar o fosfato de monoamônio ( $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ ) e a uréia ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ ) para pré-tratamento de polpas kraft de *Eucalyptus* sp. não branqueadas, aplicado em diferentes tempos de reação para favorecer o processo de fibrilação mecânica.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Materiais

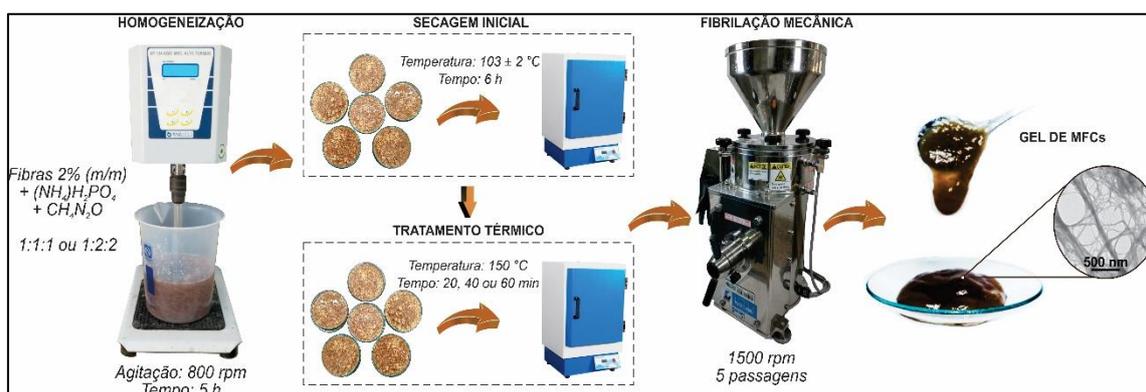
Foram utilizadas polpas Kraft de *Eucalyptus* sp. não branqueadas da empresa Klabin S. A. (Paraná/Brasil). Para o pré-tratamento químico das polpas, foi aplicado fosfato de monoamônio ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) da empresa Sigma-Aldrich Brasil (Jurubatuba/Brasil), uréia ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ ) da empresa Dinâmica Química Ltda. (Indaiatuba/Brasil), solução de HCl da empresa Dinâmica Química Ltda. (Indaiatuba/Brasil) e solução de NaOH da empresa Êxodo Científica (Sumaré/Brasil).

## 2.2 Pré-tratamento das fibras celulósicas

As fibras foram pré-tratadas com solução aquosa de  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$  e  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$  em proporções de massa molar de 1,0 g de fibra/1,2 g de  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ /4,9 g de  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$  (1:1:1) e 1,0 g de fibra/2,5 g de  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ /10,0 g de  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$  (1:2:2) (GHANADPOUR et al., 2015). O pH da suspensão foi ajustado para aproximadamente 5 pela adição de solução de HCl. As fibras foram mantidas sob agitação contínua a 800 rpm durante 5 h.

Após os pré-tratamentos, as fibras foram transferidas para placas de Petri com diâmetro de 15 cm e 1 cm de profundidade e foram inicialmente secas em uma estufa com circulação de ar por 6 h a  $103 \pm 2^\circ\text{C}$ . Em seguida, os materiais com ambas as proporções de fibras pré-tratadas (1:1:1 ou 1:2:2) foram submetidos à segunda etapa de tratamento térmico a  $150^\circ\text{C}$ , na qual os tempos aplicados foram de 20, 40 ou 60 min (Figura 1).

Figura 1 – Pré-tratamentos com fosforilação das fibras celulósicas e posterior fibrilação mecânica.



Fonte: Do autor (2021).

Após a etapa de tratamento térmico, as fibras foram lavadas com 2 L de água deionizada aquecida a  $80^\circ\text{C}$  e 0,5 L de água deionizada em temperatura ambiente. O monitoramento do pH foi realizado com o uso de um pHmetro de bancada (modelo PHS3BW, Bel Engineering) e foi ajustado para aproximadamente 7 pela adição de solução de NaOH. Por fim, suspensões de fibras foram armazenadas em concentração de 2% em massa para posterior fibrilação do material. Todos os tratamentos foram codificados (Tabela 1).

Tabela 1 – Projeto experimental com a codificação das amostras.

Proporção de fibras (g/g)	Massa de (NH <sub>4</sub> )H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (g)	Massa de CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O (g)	Tempo do tratamento térmico (min)	Código
Sem pré-tratamento (controle)	-	-	-	ST
1,0	1,2	4,9	20	1:1:1 20
			40	1:1:1 40
			60	1:1:1 60
1,0	2,5	10,0	20	1:2:2 20
			40	1:2:2 40
			60	1:2:2 60

Fonte: Do autor (2021).

### 2.3 Produção de celulose microfibrilada (CMF)

As polpas de celulose com e sem pré-tratamento em suspensão na concentração de 2% (m/m) foram fibriladas utilizando um moinho Super Masscolloider (modelo MKCA6-2, modelo de disco MKGA6-80, Masuko Sangyo Co., Ltd., Japão) através de cinco passagens pelo equipamento operando a 1500 rpm (SCATOLINO et al., 2019).

### 2.4 Consumo energético para produção de celulose microfibrilada (CMF)

A energia consumida durante a fibrilação foi contabilizada com o auxílio de um medidor de potência trifásico (D-58JD, Inepar, Brasil), o que possibilitou medir a energia total de entrada usando a Eq. (1) proposta por Liu et al., (2018).

$$CTE \left( \frac{kWh}{kg} \right) = \frac{EET (kWh)}{m (kg)} \quad Eq (1)$$

Em que CTE é o consumo total de energia (kWh / kg); EET é a entrada de energia total (kWh) e m é a massa de polpa de celulose (kg).

### 2.5 Turbidez

As suspensões de MFCs tratadas e sem pré-tratamento foram dispersas a uma concentração de 0,1% em massa (WINTER et al., 2010). As soluções foram mantidas sob agitação mecânica por 30 min. Em seguida, alíquotas da solução foram retiradas ainda

sob agitação para medir o grau de turbidez com o auxílio de um turbidímetro (modelo Plus Alfakit, Brasil). Três réplicas foram testadas para cada tratamento.

## 2.6 Estabilidade em água

As suspensões de MFCs tratadas e sem pré-tratamento foram diluídas para 0,25% em massa e 15 mL foram vertidos em tubos de ensaio para realizar o teste de estabilidade em água (SILVA et al., 2021). As imagens foram capturadas a cada hora por 8 h após o preparo da amostra. Um analisador de imagens FIJI foi utilizado para quantificar a decantação das MFCs nas suspensões e a estabilidade foi calculada de acordo com a Eq. (2):

$$E = \left( \frac{\text{Dispersão}}{\text{Total}} \right) \times 100 \quad \text{Eq (2)}$$

Em que E é a estabilidade da suspensão; Dispersão é a altura correspondente a partículas suspensas e Total é a altura total do líquido no recipiente.

## 2.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia das MFCs tratadas e sem pré-tratamento foi avaliada utilizando microscópio eletrônico de varredura FEG de ultra resolução (UHR) (Tescan-clara, Czech Republic) nas condições de 10 KeV, 90 Pa, com distância de trabalho de 10 mm. Para o preparo das amostras, gotas de suspensões de MFCs foram posicionadas sobre fita dupla face de carbono fixada no porta-amostras de alumínio (stubs). Após o período de incubação durante a noite, em recipiente com sílica gel para secagem, as amostras foram metalizadas com ouro em aparelho de pulverização (Balzers SCD 050) e imediatamente foram levadas ao microscópio para visualização das microestruturas e realização de 200 medidas de estruturas individuais para cada pré-tratamento.

## 2.8 Produção dos filmes

Os filmes foram preparados de acordo com Scatolino et al. (2017). Após cinco passagens da polpa celulósica por um moinho Super Masscolloider, alíquotas de 60 mL de suspensão (1% em peso) foram retiradas e dispersas em placas de Petri de 15 cm de

diâmetro. As amostras foram mantidas em sala climatizada a  $20 \pm 3^\circ\text{C}$  e  $65 \pm 3\%$  de umidade relativa até a evaporação da água. Filmes de MFCs se formaram após aproximadamente sete dias. Os filmes foram utilizados para as análises de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difração de raios X (DRX) e testes mecânicos.

## 2.9 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho médio dos filmes foram obtidos em espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) Varian 660, acoplado a um aparelho de reflexão total atenuada (ATR, Pike Technologies) e fenda de diamante com reflexão. Os espectros foram obtidos no intervalo de número de onda de 4000 até  $400\text{ cm}^{-1}$  em modo absorbância com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ , de modo que 16 escaneamentos foram realizados por amostra. As amostras foram posteriormente submetidas à técnica de média adjacente com 20 pontos por janela para eliminar o ruído do sinal.

## 2.10 Difração de raio-X (DRX)

A estrutura da celulose foi avaliada por difração de raios X (DRX). Foram analisadas polpas pré-tratadas e sem pré-tratamento e os padrões de DRX foram obtidos usando o difratômetro de raios X (Shimadzu DRX6000) com radiação  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 0.1542\text{ nm}$ ) a 40 kV e 30 mA. Os raios dispersos foram coletados na faixa de  $2\theta = 10\text{--}40^\circ$  a uma taxa de varredura de  $2^\circ/\text{min}$ . Os espectros emitidos foram capturados de filmes intactos fixados no porta-amostras. O ruído das curvas foi removido pelo método de média adjacente com 10 pontos por janela para produzir padrões de pico suavizados. Esses padrões foram deconvoluídos com o software Magic Plot (versão Pro 2.9) utilizando informações do pico de French (2014). Para a criação do halo amorfo, foram utilizados picos em posições representativas, sendo o mais intenso fixado em  $2\theta = 18^\circ$  e largura total na metade do máximo (FWHM) a 9, variando apenas a intensidade, de acordo com French (2020). Após a deconvolução, a fração cristalina foi determinada pela Eq. (3).

$$FC = \frac{A_C}{A_T} \times 100 \quad \text{Eq (3)}$$

Em que FC é a fração cristalina; AC é o somatório das áreas dos picos cristalinos e AT é a área total do padrão.

## 2.11 Ensaio mecânico dos filmes

As propriedades mecânicas de tração, alongamento máximo na ruptura e módulo de Young, foram determinadas com um analisador de textura (Stable Microsystems, model TATX2i, Inglaterra) e baseadas na norma ASTM D 882-02 (ASTM, 2002). Os corpos de prova de filme com dimensões nominais de 10,0 cm x 1,5 cm foram tracionados a uma velocidade de aproximadamente 1 mm/s, com uma distância inicial de 50 mm entre as garras. O módulo de Young foi estimado a partir da tangente do coeficiente linear inicial em função da curva tensão-deformação, que é considerada uma região elástica. Um micrômetro digital de avanço rápido (0-30 mm) com resolução de 0,001 mm foi utilizado para obter 10 medições aleatórias de espessura para cada amostra.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

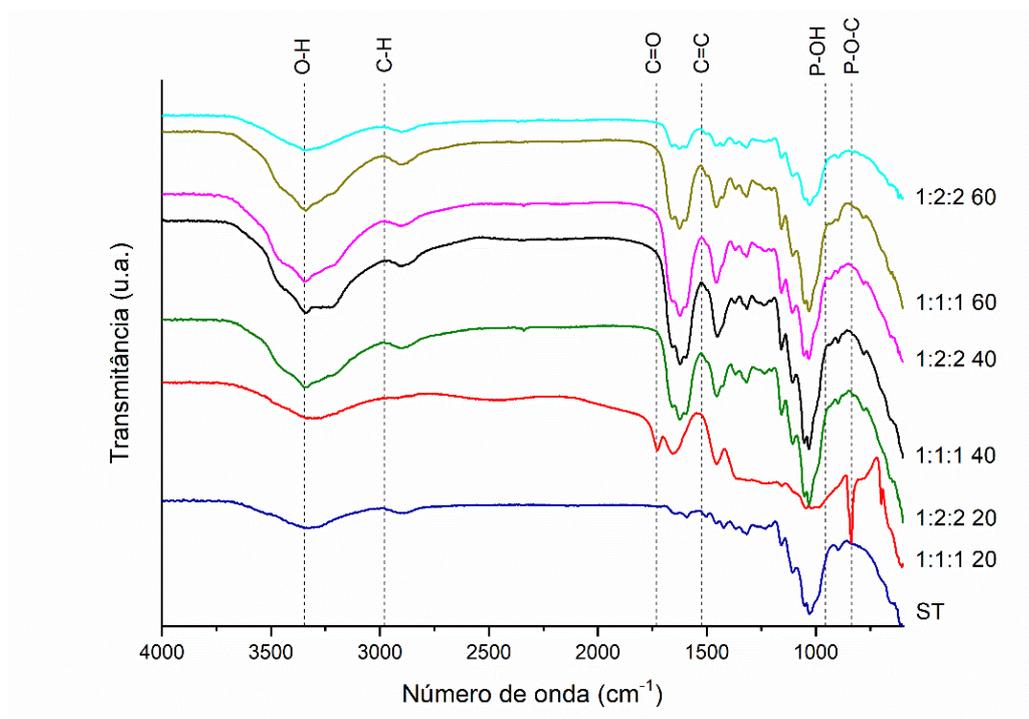
### 3.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A fosforilação das fibras de celulose liberou ácido fosfórico durante o tratamento térmico em temperaturas elevadas. Após a reação, ocorreu a inserção dos seguintes grupos fosfóricos: P – O – P, P – O – C e P – OH (Figura 2). Na faixa de 780–1000  $\text{cm}^{-1}$ , surgiram bandas capazes de identificar as vibrações desses componentes. P – O – P manifestado na faixa de 780–850  $\text{cm}^{-1}$  em alongamento simétrico, e na faixa de 925–970  $\text{cm}^{-1}$  em alongamento antissimétrico, P – O – C no pico de 830  $\text{cm}^{-1}$  e P – OH na faixa de 920-1000  $\text{cm}^{-1}$  (FISS et al., 2019; LEHTONEN et al., 2020).

O aparecimento dessas bandas indicou a incorporação de grupos fosfato, uma vez que as vibrações aumentam um pouco com tratamentos térmicos mais longos. Essas bandas foram menos evidentes para as fibras fosforiladas na razão molar de 1:1:1, provavelmente devido à menor quantidade de fósforo presente na superfície das fibras. Na faixa de 3200–3600  $\text{cm}^{-1}$ , a banda de vibração correspondente ao grupamento OH torna-se mais assimétrica devido à introdução de novos grupos OH provenientes de ácidos fosfóricos (ROL et al., 2019). Os picos 1710  $\text{cm}^{-1}$  e 1230  $\text{cm}^{-1}$  indicaram ligações C = O e grupos carbonila, respectivamente (BENHAMOU et al., 2021; PATOARY et al., 2021).

O aparecimento dessas bandas indicou a ligação da ureia às fibras; portanto, a maior intensidade do pico indicou maior quantidade desse reagente químico.

Figura 2 – Espectros FTIR de filmes de MFCs obtidos a partir de polpas de *Eucalyptus* sp. não branqueadas com e sem pré-tratamento.



Fonte: Do autor (2021).

Surgiram outras bandas que não estão diretamente relacionadas à inserção de grupos fosfóricos, mas que são resultantes da interação da fosforilação das fibras. A faixa de 2.800–3.000  $\text{cm}^{-1}$  pertence às vibrações do alongamento C – H dos grupos metil, metileno e metino (ZHAO et al., 2014), e um pico proeminente é exibido na faixa de 1645–1675  $\text{cm}^{-1}$  que correspondeu ao aumento da vibração do alongamento C = C dos anéis aromáticos da lignina pertencente à polpa não branqueada (BUFALINO et al., 2015; CLARO et al., 2018).

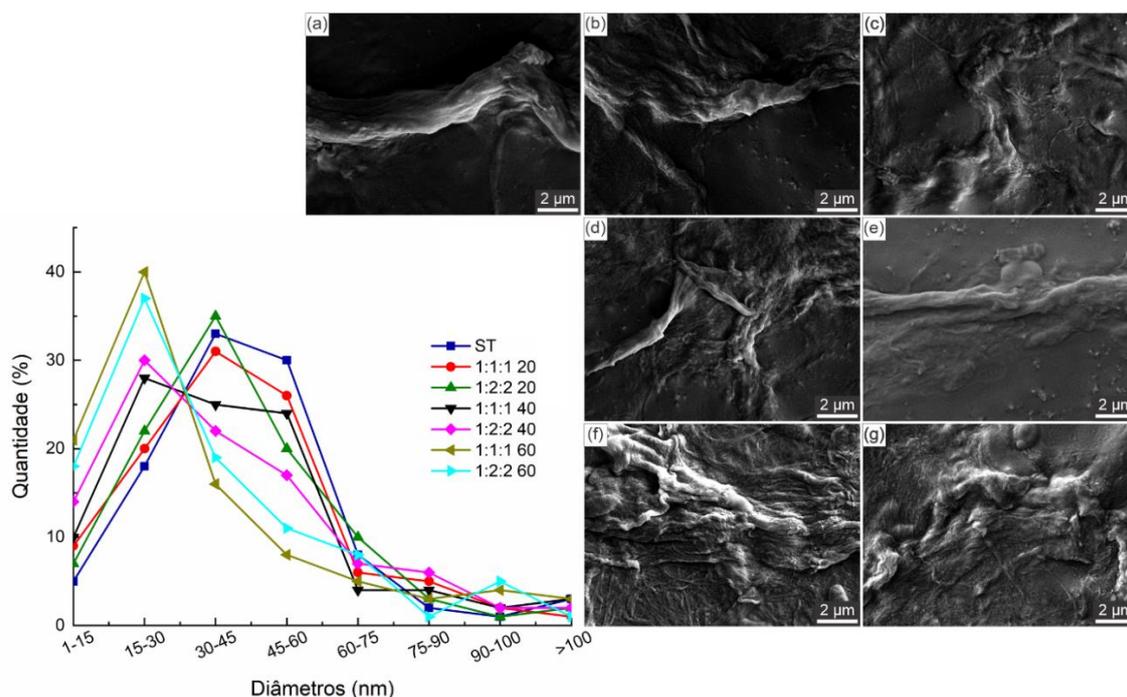
As intensidades das bandas mencionadas atribuídas ao fosfato sugerem que as vibrações foram mais intensas com maior teor de fósforo (BENHAMOU et al., 2021). A partir da análise das alterações nos espectros dos grupos fosfóricos, a fosforilação foi eficaz na inserção de grupos funcionais na superfície das fibras, revelando alterações na composição química pelo aparecimento de novas bandas nas assinaturas espectrais de cada tratamento.

### 3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das MFCs

As microestruturas obtidas das fibras sem pré-tratamento (Figura 3a) foram menos individualizadas do que as fibras submetidas a pré-tratamentos com fosforilação. As fibras pré-tratadas nas proporções de 1:1:1 com aquecimento de 60 min (Figura 3f) e 1:2:2 com aquecimento de 60 min (Figura 3g) foram convertidas em MFCs e tiveram diâmetros médios de  $25 \pm 13$  nm e  $28 \pm 14$  nm, respectivamente. Os tratamentos térmicos de 20 e 40 min em ambas as proporções mostraram regiões indesejadas com mais agregação e fibras não fibriladas após a fibrilação mecânica. Esse fato indica a importância da duração do tratamento térmico para otimizar o processo de fosforilação (NADERI et al., 2016).

Ghanadpour et al. (2015) relataram que tempos de tratamento térmico (a  $150^{\circ}\text{C}$ ) inferiores a 1 h resultaram em fibrilação mais eficiente de fibras branqueadas, mas o mesmo não ocorreu para fibras não branqueadas. A presença de lignina nas fibras pareceu retardar a fosforilação das fibras, pois essas macromoléculas possuem natureza hidrofóbica e estrutura complexa, aumentando a rigidez das paredes celulares (GUIMARÃES JR et al., 2015; BAJWA et al., 2019). A presença de lignina nas fibras possivelmente dificultou a inserção de grupos fosfato e carboxílico em curto prazo, necessitando de mais tempo para otimizar essa reação. Deste modo, os resultados obtidos para fibras não branqueadas mostraram que o tempo ideal para o tratamento térmico das fibras após o pré-tratamento é de 60 min, visto que os pré-tratamentos 1:1:1 com aquecimento de 60 min e 1:2:2 com aquecimento de 60min apresentaram maiores quantidades de MFCs individualizadas, apesar das diferentes concentrações.

Figura 3 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e histograma de distribuição de diâmetro de polpas de *Eucalyptus* sp. não branqueadas com e sem pré-tratamento, mostrando o aspecto geral das MFCs obtidas com 5 passagens pelo fibrilador mecânico: a) ST; b) 1:1:1 20; c) 1:2:2 20; d) 1:1:1 40; e) 1:2:2 40; f) 1:1:1 60; g) 1:2:2 60.



Fonte: Do autor (2021).

A maioria das MFCs obtidas apresentaram diâmetros entre 15 e 30 nm. O teor de MFCs das fibras pré-tratadas na proporção de 1:1:1 com diâmetros médios abaixo de 45 nm foi de aproximadamente 73% para fibras sem tratamento, 75% para o grupo de aquecimento de 20 min, 80% para o grupo de 40 min e 87% para o grupo de 60 min. No entanto, as fibras pré-tratadas na proporção de 1:2:2 apresentaram tendência de redução dos diâmetros das partículas em relação às fibras do grupo 1:1:1, exceto para o pré-tratamento 1:2:2 com aquecimento de 60 min. Os diâmetros médios abaixo de 45 nm foram aproximadamente 78% para 1:2:2 com aquecimento de 20 min, 82% para 1:2:2 com aquecimento de 40 min e 85% para 1:2:2 com aquecimento de 60 min (Figura 5).

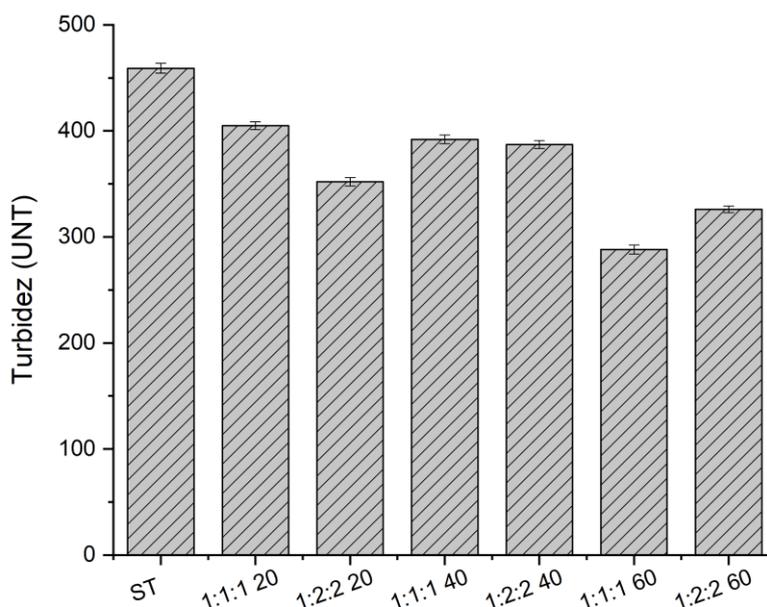
A proporção de reagentes também influenciou a obtenção das MFCs (GHANADPOUR et al., 2015). Embora a molécula de celulose seja naturalmente limitada quanto à inserção de novos grupos em sua estrutura, a razão molar 1:2:2 resultou em MFCs mais individualizadas em fibras mantidas no tratamento térmico por 20 ou 40 min. Neste caso, o menor tempo de tratamento térmico das fibras pré-tratadas foi compensado pela maior quantidade de reagentes presentes na suspensão. Esse aumento na proporção ocasionou um aumento no conteúdo de grupos fosfato e carboxílicos e, consequentemente, aumento na repulsão eletrostática ao redor das partículas (MESSA; FAEZ; HSIEH, 2021). Essa tendência não ocorreu em fibras pré-tratadas mantidas em estufa por 60 min. Conforme dito anteriormente, o tempo de 60 min foi considerado ideal

para otimizar a fosforilação das fibras, portanto os resultados obtidos para ambas as proporções apresentaram similaridades. A proporção dos reagentes, neste caso, não foi fator primordial, pois o processo de fosforilação foi otimizado, e a razão molar de reagentes 1:1:1 foi suficiente para fornecer resultados promissores.

### 3.3 Turbidez das suspensões de MFCs

A luz espalhada em um ângulo de 90° com a luz incidente, que depende diretamente da forma, tamanho e índice de refração das MFCs suspensas, forneceu os graus de turbidez das suspensões produzidas a partir de polpas de *Eucalyptus* sp. não branqueadas após cinco passagens pelo fibrilador mecânico (Figura 4). Se a suspensão for composta apenas por partículas em nanoescala (MFCs), o valor da turbidez é mais próximo de 0 (zero). No entanto, o material não totalmente fibrilado na suspensão aumenta o valor da turbidez (DESMASIONS et al., 2017). Assim, esta análise confirmou a qualidade dos pré-tratamentos uma vez que as suspensões derivadas dos pré-tratamentos que facilitam a aquisição de MFCs foram mais translúcidas. Em contraste, pré-tratamentos de baixa eficiência resultaram em maiores graus de turbidez.

Figura 4 – Turbidez das suspensões de MFCs obtidas a partir de polpas de *Eucalyptus* sp. não branqueadas com e sem pré-tratamento.



Fonte: Do autor (2021).

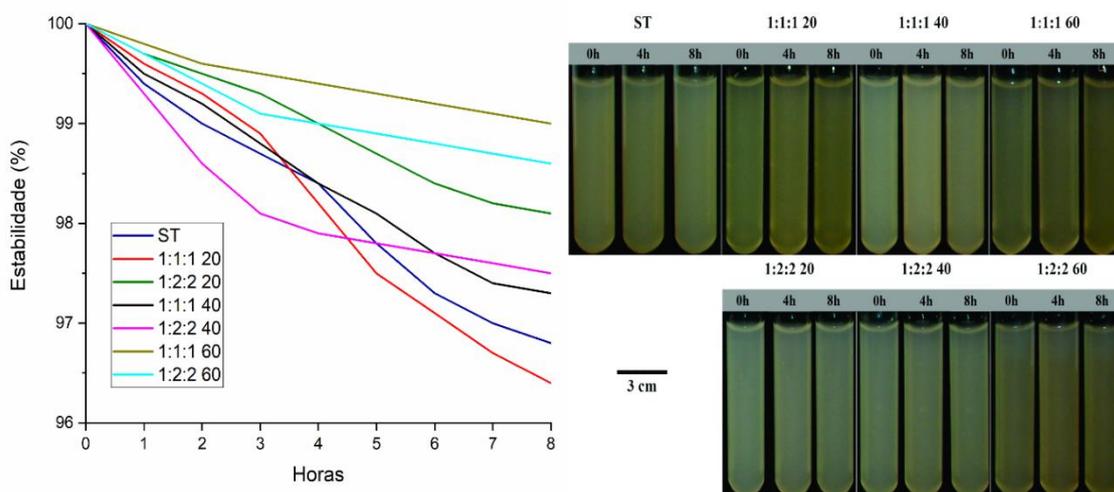
Os pré-tratamentos com redução do tempo de tratamento térmico (20 e 40 min) apresentaram altos valores de turbidez, de modo que o pré-tratamento na proporção 1:1:1 com aquecimento por 20 min representou a maior turbidez entre as fibras pré-tratadas. Neste caso, o tempo do tratamento térmico das fibras pré-tratadas foi muito curto, impedindo que a quantidade necessária de grupos fosfato e carboxílico fossem fixados na superfície das fibras. Deste modo, a fibrilação mecânica foi insatisfatória porque produziu menos MFCs individualizadas e mais agregados de parede celular nas suspensões.

Os pré-tratamentos com os menores valores de turbidez foram 1:1:1 com aquecimento de 60 min (288 UNT) e 1:2:2 com aquecimento de 60 min (326 UNT). A influência do tempo de tratamento térmico das fibras ficou evidente, uma vez que as fibras submetidas ao tratamento térmico por 60 min apresentaram mais MFCs individualizadas após o processo de fibrilação mecânica. De acordo com Naderi et al. (2016), o grau de substituição dos grupos fosfóricos depende da razão molar do agente fosforilante, das unidades de anidroglicose disponíveis e do tempo de reação. Os resultados encontrados sugerem que o tempo de reação foi mais significativo que a razão molar dos reagentes, uma vez que os pré-tratamentos em ambas as concentrações (1:1:1/1:2:2) seguidos de aquecimento por 60 min, apresentaram os melhores resultados de fibrilação em decorrência da menor turbidez.

### **3.4 Estabilidade das suspensões de MFCs**

As correlações entre tamanho de partícula, presença de agregados e estabilidade são úteis para avaliar a qualidade da celulose microfibrilada (SILVA et al., 2021). As amostras pré-tratadas com fosforilação das fibras apresentaram baixa tendência de sedimentação após 8 h do ciclo de dispersão (Figura 5). A principal característica que explica esse comportamento das suspensões é o movimento browniano. Esse fenômeno é um dos fatores responsáveis por manter as partículas em nanoescala estáveis em suspensão por meio da interação de forças repelentes (FUKUZUMI et al., 2014; SILVA et al., 2021). Neste estudo, a fosforilação das fibras de celulose aumentou a área superficial das MFCs, que aumentou a concentração de cargas expostas e por consequência aumentou a estabilidade, gerando uma orientação aleatória das partículas e mantendo-as dispersas.

Figura 5 – Imagens da estabilidade das suspensões de MFCs obtidas a partir de polpas de *Eucalyptus* sp. não branqueadas com e sem pré-tratamento após 0 h, 4 h e 8 h sob repouso.



Fonte: Do autor (2021).

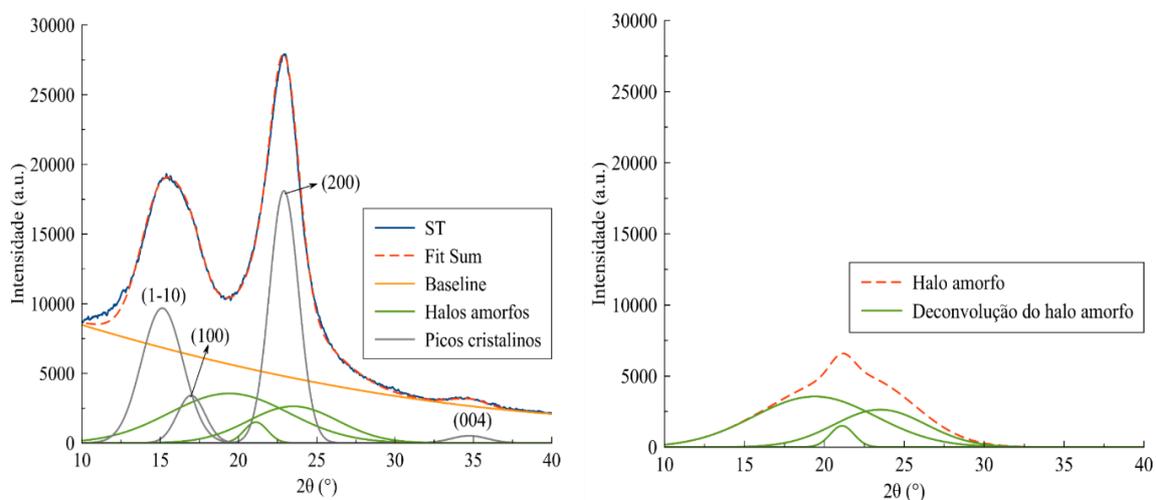
As fibras pré-tratadas a 1:1:1 com aquecimento de 20 min e as fibras sem pré-tratamento apresentaram os maiores graus de sedimentação. A falta ou inserção incipiente de grupos fosfato e carboxílico na superfície das fibras dificultou a obtenção das MFCs por reduzir o grau de inchamento das fibras devido à menor quantidade de ligações de hidrogênio com a água, de modo que uma menor quantidade de água permaneceu retida na estrutura molecular das fibras (HE et al., 2018). Com isso, essas suspensões apresentaram menos MFCs individualizadas, regiões com agregação e fibras não fibriladas, resultando em maior grau de sedimentação.

Os pré-tratamentos 1:1:1 com 60 min de aquecimento e 1:2:2 com 60 min de aquecimento proporcionaram maior estabilidade após 8 h do ciclo de dispersão. Durante a etapa de fosforilação das fibras, cada grupo OH da anidroglicose foi substituído por novos grupos, sendo fosfórico ou carboxílico (NOGUCHI; HOMMA; MATSUBA, 2017). A inserção de novos elementos na estrutura da celulose possibilitou a formação de mais ligações de hidrogênio com água, de modo que as fibras retiveram mais água em sua estrutura, favorecendo a fibrilação mecânica. Uma vez liberadas, as MFCs fosforiladas aumentaram o número de cargas ao seu redor, de modo que a repulsão eletrostática entre as partículas resultou em maior estabilidade das suspensões (SHI et al., 2014; ROL et al., 2020).

### 3.5 Difração de raio-X (DRX)

Tanto o método de intensidade de picos (SEGAL et al., 1959) e de deconvolução dos picos são capazes de estimar a cristalinidade da celulose. No entanto, o método de deconvolução, é considerado mais informativo, simples de processar e semelhante ao ajuste de Rietveld. Os difratogramas das MFCs mostraram picos representativos da celulose I (Figura 6). A celulose I é uma estrutura composta por unidades repetidas de  $\beta$ -(1-4)-D-glucopiranosose com blocos de construção de cadeias de glucano paralelas (PÄÄKKÖ et al., 2007). O pico pronunciado em aproximadamente  $2\theta = 22,6^\circ$  representou o plano cristalino (200), enquanto os picos de  $2\theta = 14,8^\circ$  e  $2\theta = 16,5^\circ$  representaram os planos (1-10) e (110), respectivamente. O pequeno halo próximo a  $2\theta = 35,0^\circ$  é resultado da sobreposição de numerosos pequenos picos, sendo o mais representativo o plano cristalino (004) (NAM et al., 2016).

Figura 6 – Representação da deconvolução típica usada nos difratogramas.



Fonte: Do autor (2021).

Os resultados de cristalinidade (Tabela 2) sugerem que a fosforilação da celulose diminui a intensidade de reflexão do plano (002) e aumenta a intensidade do halo amorfo, resultando na formação de ésteres de fosfato não apenas na região amorfa, mas também em domínios ordenados da macromolécula (LUNEVA; EZOVITOVA, 2014).

A Tabela 2 apresenta os valores calculados da fração cristalina das amostras tratadas e não tratadas. A fração cristalina representa a razão de celulose cristalina para a porção amorfa presente em cada amostra de fibra.

Tabela 2 – Valores médios e de desvio padrão da fração cristalina nas MFCs obtidas a partir de análises de difração de raio-X (DRX) dos filmes de MFCs de polpas de *Eucalyptus* sp. não branqueadas com e sem pré-tratamento.

Polpas	Fração cristalina (%)
ST	62.8 ± 1.2
1:1:1 20	59.5 ± 0.5
1:1:1 40	60.4 ± 0.4
1:1:1 60	58.9 ± 2.4
1:2:2 20	57.0 ± 1.7
1:2:2 40	58.3 ± 0.5
1:2:2 60	56.0 ± 0.4

Fonte: Do autor (2021).

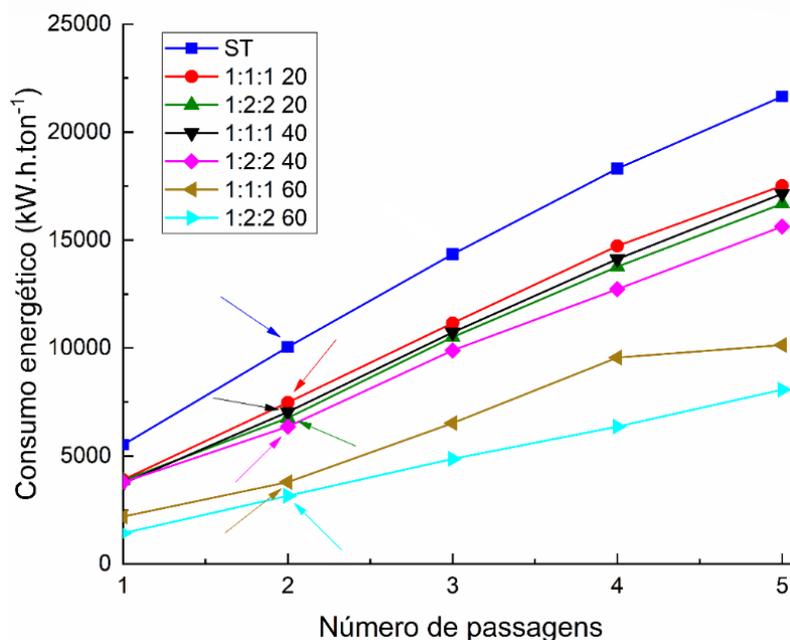
As microfibrilas de celulose fosforiladas em ambas as concentrações (1:1:1 e 1:2:2) preservaram as características dos padrões cristalinos essenciais da celulose I. No entanto, os pré-tratamentos na proporção de 1:2:2 reduziram um pouco a fração cristalina. O processo de fosforilação gera o inchamento parcial das fibras quando o teor de reagente aumenta com a inserção de grupos fosfato e carboxílico (ROL et al., 2020). Esse fato resulta em modificações que ocorrem essencialmente nas superfícies cristalinas ou dentro das regiões amorfas. A ação nas estruturas cristalinas diminui porque a estrutura da celulose limita naturalmente o grau de substituição (NOGUCHI; HOMMA; BATSUBA, 2017). Neste caso, o aumento do teor de reagente para os pré-tratamentos na proporção 1:2:2 resultou na melhoria do processo de fibrilação sem afetar drasticamente a morfologia ou estrutura das fibras de celulose.

Ao analisar as fibras como um todo, observa-se que outro fator pode ter influenciado a redução da fração cristalina. A dissolução em uréia com ácido fosfórico de alguns cristais de celulose atacados com maior intensidade, aumentou a área de superfície exposta e, portanto, a maior acessibilidade resultou em uma estrutura menos cristalina com maior teor fosfórico (KOKOL et al., 2015).

### 3.6 Consumo de energia para obtenção das MFCs

O consumo de energia evoluiu durante a fibrilação à medida que o número de passagens pelo fibrilador mecânico aumentou (Figura 7).

Figura 7 - Evolução do consumo de energia acumulada com o aumento do número de passagens pelo fibrilador mecânico para polpas de *Eucalyptus* sp. não branqueadas com e sem pré-tratamento. As setas indicam a passagem quando as polpas apresentaram aspecto gelatinoso.



Fonte: Do autor (2021).

Conforme indicado pelas setas na Figura 7, todas amostras atingiram aspecto gelatinoso na 2ª passagem pelo fibrilador mecânico. Essa aparência de gel está relacionada ao aumento da viscosidade da suspensão, causado pela capacidade da celulose de reter água em suas estruturas internas e externas (IOELOVICH, 2008; MARTINS et al., 2021). Os pré-tratamentos que resultam em microfibrilas mais expostas, aumentam a área de superfície da suspensão, possibilitando a formação de ligações de hidrogênio entre as MFCs, o que modifica sua viscosidade e, portanto, sua aparência. O cálculo do consumo energético para todos os pré-tratamentos foi baseado neste ponto de tempo, pressupondo-se que grande parte das MFCs são obtidas no início do processo de fibrilação e que o consumo energético necessário para mais passagens não era compensatório devido ao baixo rendimento de MFCs que seriam obtidas a partir deste ponto (DIAS et al., 2019).

A Tabela 3 mostra os valores médios de consumo de energia para formação de gel em cada tratamento. O pré-tratamento 1:1:1 com aquecimento de 20 min não foi tão eficaz no processo de fibrilação, portanto, apesar de reduzir o consumo de energia, a individualização das MFCs não foi satisfatória. A baixa eficácia da inserção de grupos fosfato e carboxílicos na estrutura das moléculas de celulose influenciou diretamente na eficiência do processo de fibrilação (ZHAO et al., 2021). Este cenário indica que tanto o tempo de reação quanto as quantidades de reagentes foram insuficientes para que a reação de fosforilação substancial das fibras.

Os pré-tratamentos 1:1:1 com aquecimento de 60 min e 1:2:2 com aquecimento de 60 min reduziram efetivamente o consumo de energia em 69% e 73%, respectivamente, em comparação com as fibras sem tratamento (Tabela 3). O pré-tratamento 1:1:1 com aquecimento de 60 min mereceu destaque, pois, além da acentuada redução de energia (69%), forneceu MFCs mais individualizadas, conforme comprovado pelas imagens de MEV. Neste caso, devido à otimização da fosforilação, as fibras ficaram altamente carregadas devido a inserção de grupos fosfato e carboxílico em sua superfície. Com isso, a diferença de carga da superfície das fibras para o interior da parede celular aumentou a pressão osmótica e o grau de inchamento das fibras, o que resultou em maior exposição das MFCs durante o processo de fibrilação mecânica (JIANG et al., 2018).

Tabela 3 - Valores médios de consumo de energia para formação de gel da suspensão no processo de fibrilação mecânica para os diferentes pré-tratamentos de polpas de *Eucalyptus* sp. não branqueadas.

Polpas	Número de passagens	Consumo de energia (kW h ton <sup>-1</sup> )	Economia de energia (%)
ST	2	9.854	-
1:1:1 20	2	7.463	24.0
1:1:1 40	2	7.222	27.0
1:1:1 60	2	3.021	69.0
1:2:2 20	2	7.034	29.0
1:2:2 40	2	6.787	31.0
1:2:2 60	2	2.672	73.0

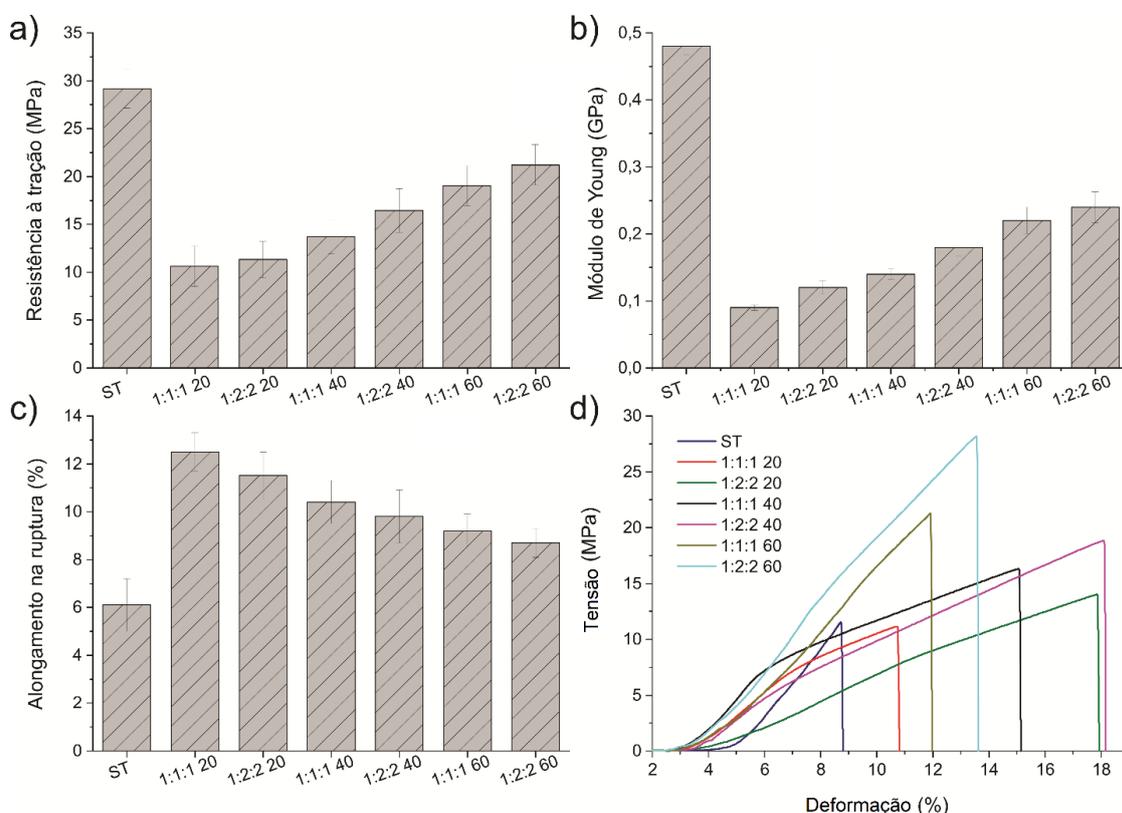
\*Cálculo do consumo de energia baseado na passagem de formação de gel da suspensão.  
Fonte: Do autor (2021).

O tempo de aquecimento das fibras pré-tratadas teve efeito evidente para a economia energética. As fibras pré-tratadas com tratamento térmico mais curtos (20 e 40 min) apresentaram baixa eficácia da fosforilação. Deste modo, o tempo que otimizou a fosforilação foi de 60 min. Outro aspecto crítico foi a proporção de reagentes utilizados no pré-tratamento. Dois novos grupos OH são inseridos para cada grupo OH da anidroglicose – um grupo fosfórico e um grupo carboxílico – principalmente nos carbonos 3 e 6 da celulose por serem estereoquimicamente menos impedidos (KOKOL et al., 2015). Devido ao grau limitado de substituição, a proporção de 1:1:1 com aquecimento de 60 min gerou resultados promissores, e o custo de obtenção das MFCs foi reduzido com menores quantidades de reagentes.

### 3.7 Ensaio mecânico dos filmes de MFCs

Os gráficos de resistência à tração, módulo de Young, alongamento na ruptura e curvas de tensão-deformação dos filmes de MFCs são apresentados na Figura 8. O pré-tratamento por meio de fosforilação requer aquecimento para ativação, que junto com a água, causa hornificação na estrutura da fibra. Quando submetidas à altas temperaturas, os danos sofridos pelas fibras podem alterar sua estrutura e propriedades mecânicas, tornando-as mais fortes e rígidas (BALLESTEROS et al., 2017; MARTINS et al., 2021). Conseqüentemente, uma perda na resistência à tração já era esperada em todos os tratamentos em relação os filmes ST, mas um aumento entre os pré-tratamentos. A mesma tendência era esperada para o módulo de Young, uma vez que, em sua composição original, as microfibrilas de celulose possuem elevado teor de celulose e, portanto, maior rigidez natural (GRÜNEBERGER et al., 2014). Deste modo, a fosforilação reduz a rigidez e a resistência à tração, mas é compensada pelo processo de hornificação, conforme observado em pré-tratamentos com tempo de aquecimento mais longo.

Figura 8 – Representação gráfica dos ensaios mecânicos dos filmes de MFCs obtidos a partir de polpas de *Eucalyptus* sp. não branqueadas com e sem pré-tratamento: a) Resistência à tração; b) Módulo de Young; c) Alongamento na ruptura; d) Curvas típicas de tensão-deformação.



Fonte: Do autor (2021).

Ambos os filmes expostos ao aquecimento por 60 min apresentaram maior resistência à tração ( $19,1 \pm 2,1$  MPa para 1:1:1 e  $21,3 \pm 2,0$  MPa para 1:2:2) e módulo de Young ( $0,21 \pm 0,02$  GPa para 1:1:1 e  $0,024 \pm 0,02$  para 1:2:2). No entanto, o alongamento na ruptura ( $9,2 \pm 0,7\%$  para 1:1:1 e  $8,7 \pm 0,6\%$  para 1:2:2) foram menores que os filmes expostos ao aquecimento por 20 min. Este comportamento mecânico sugere que fibrilação mecânica que o aquecimento por 60 min foi mais eficiente por fornecer filmes mais resistentes ao favorecer a criação de uma rede tridimensional com mais ligações de hidrogênio em relação aos demais tratamentos. A formação de ligações de hidrogênio entre as microfibrilas de celulose é desejável para melhorar as propriedades mecânicas (AZEREDO; ROSA; MATTOSO, 2017; ZHANG et al., 2021).

A Figura 8c mostra um aumento no alongamento na ruptura das amostras à medida que o tempo de tratamento térmico das fibras é reduzido. Esse padrão pode estar associado ao tratamento térmico das fibras durante a fosforilação. De acordo com Ghanadpour et al., (2015), a eliminação da uréia adicionada na etapa de fosforilação ocorre por evaporação sob altas temperaturas. Conforme observado ao longo do estudo, 20 min não foram suficientes para otimizar a fosforilação da fibra. Por esta razão, as fibras fosforiladas com o menor tempo de tratamento térmico (20 min) apresentaram uréia residual ao final da reação. A maior elasticidade desses filmes em relação aos demais tratamentos, pode estar relacionada a uma reação entre a uréia residual e a lignina presente na polpa não branqueada, dando origem a um material plástico (BOSCHETTI et al., 2019; RÉH et al. 2021).

As curvas tensão-deformação da Figura 8d demonstram que os filmes expostos ao aquecimento por 60 min apresentaram maior resistência à tração com ruptura frágil quando comparado aos demais tratamentos. O grande número ligações de hidrogênio disponíveis entre as microfibrilas de celulose melhoram a coesão do filme, resultando em propriedades mecânicas aprimoradas. Os filmes expostos ao aquecimento por 20 min apresentaram comportamento contrário. A menor eficiência para obtenção de MFCs proporcionada por esses tratamentos reduziu o número de ligações de hidrogênio, formando filmes mais frágeis e elásticos (CLARO et al., 2018; TIAN et al., 2020).

#### 4. CONCLUSÃO

Este estudo buscou avaliar o efeito de pré-tratamentos de fosforilação em polpas de *Eucalyptus* sp. não branqueadas para favorecer a obtenção de microfibrilas de celulose. O tempo de aquecimento foi o principal parâmetro que influenciou a eficácia da fibrilação. As fibras pré-tratadas nas proporções de 1:1:1 com aquecimento de 60 min e 1:2:2 com aquecimento de 60 min foram facilmente fibriladas com menor consumo de energia (69% e 73%, respectivamente). Além disso, esses mesmos pré-tratamentos renderam e individualizaram as microestruturas após a fibrilação mecânica. O tempo ideal para aquecimento em estufa das fibras pré-tratadas foi de 60 min, pois favoreceu a inserção de grupos fosfato e carboxílicos na superfície das fibras. Fibras pré-tratadas com tratamentos térmicos mais curtos (20 e 40 min) não apresentaram resultados promissores. A proporção de reagentes utilizados em cada pré-tratamento influenciou a eficácia da fosforilação da fibra, principalmente em pré-tratamentos em que o tratamento térmico é muito curto (20 ou 40 min) para otimizar o processo de fosforilação. Neste caso, as fibras pré-tratadas nas proporções 1:2:2 apresentaram maior eficiência de fibrilação mecânica. Apesar da semelhança dos resultados obtidos pelos pré-tratamentos 1:1:1 60 e 1:2:2 60, 1:1:1 60 foi ideal para otimizar o processo de obtenção de MFCs devido ao menor teor de reagente utilizado, o que reduz os custos e é atraente para a expansão da produção em escala industrial.

#### AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001. Os autores também agradecem à FAPEMIG, CNPq e Klabin S.A, Brasil. Adicionalmente, agradecemos o apoio da Universidade Federal de Lavras (UFLA / Brasil), em especial ao Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultraestrutural da Universidade Federal de Lavras pelo fornecimento de equipamentos e suporte técnico envolvendo as análises de MEV.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D882-02**. Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. West Conshohocken, 2002.

AHANKARI, Sandeep S. et al. Nanocellulose in food packaging: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 255, p. 117479, 2021.

AMORIM, J. D. P. et al. Plant and bacterial nanocellulose: Production, properties and applications in medicine, food, cosmetics, electronics and engineering. A review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 18, n. 3, p. 851-869, 2020.

ARANTES, A. C. C. et al. Renewable hybrid nanocatalyst from magnetite and cellulose for treatment of textile effluents. **Carbohydrate polymers**, v. 163, p. 101-107, 2017.

AZEREDO, H. M.; ROSA, M. F.; MATTOSO, L. H. C. Nanocellulose in bio-based food packaging applications. **Industrial Crops and Products**, v. 97, p. 664-671, 2017.

BAJWA, D. S. et al. A concise review of current lignin production, applications, products and their environmental impact. **Industrial Crops and Products**, v. 139, p. 111526, 2019.

BALLESTEROS, J. E. M. et al. Potential of the hornification treatment on eucalyptus and pine fibers for fiber-cement applications. **Cellulose**, v. 24, n. 5, p. 2275-2286, 2017.

BENHAMOU, A. A. et al. Extraction, characterization and chemical functionalization of phosphorylated cellulose derivatives from Giant Reed Plant. **Cellulose**, v. 28, n. 8, p. 4625-4642, 2021.

BOSCHETTI, W. T. N. et al. Potential of kraft lignin as an additive in briquette production. **Nordic Pulp & Paper Research Journal**, v. 34, n. 1, p. 147-152, 2019.

BUFALINO, L. et al. How the chemical nature of Brazilian hardwoods affects nanofibrillation of cellulose fibers and film optical quality. **Cellulose**, v. 22, n. 6, p. 3657-3672, 2015.

CLARO, P. I. C. et al. Curaua and eucalyptus nanofibers films by continuous casting: Mechanical and thermal properties. **Carbohydrate polymers**, v. 181, p. 1093-1101, 2018.

DIAS, M. C. et al. Influence of hemicellulose content of Eucalyptus and Pinus fibers on the grinding process for obtaining cellulose micro/nanofibrils. **Holzforschung**, v. 73, n. 11, p. 1035-1046, 2019.

FISS, B. G. et al. Mechanochemical phosphorylation of polymers and synthesis of flame-retardant cellulose nanocrystals. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 7, n. 8, p. 7951-7959, 2019.

FONSECA, C. S. et al. Micro/nanofibrilas celulósicas de eucalyptus em fibrocimentos extrudados. **Cerne**, v. 22, n. 1, p. 59-68, 2016.

FRENCH, A. D. Idealized powder diffraction patterns for cellulose polymorphs. **Cellulose**, v. 21, n. 2, p. 885-896, 2014.

FRENCH, A. D. Increment in evolution of cellulose crystallinity analysis. **Cellulose**, v. 27, p. 5445–5448, 2020.

FUKUZUMI, H. et al. Dispersion stability and aggregation behavior of TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils in water as a function of salt addition. **Cellulose**, v. 21, n. 3, p. 1553-1559, 2014.

GHANADPOUR, M. et al. Phosphorylated cellulose nanofibrils: a renewable nanomaterial for the preparation of intrinsically flame-retardant materials. **Biomacromolecules**, v. 16, p. 3399–3410, 2015.

GRÜNEBERGER, F. et al. Nanofibrillated cellulose in wood coatings: mechanical properties of free composite films. **Journal of Materials Science**, v. 49, n. 18, p. 6437-6448, 2014.

GUIMARÃES JR, M. et al. Preparation of Cellulose Nanofibrils from Bamboo Pulp by Mechanical Defibrillation for Their Applications in Biodegradable Composites. **Nanoscience and Nanotechnology**, v. 15, p. 1–18, 2015.

HE, M. et al. Production and characterization of cellulose nanofibrils from different chemical and mechanical pulps. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v. 38, n. 2, p. 149-158, 2018.

JIANG, Y. et al. Effects of residual lignin on mechanical defibrillation process of cellulosic fiber for producing lignocellulose nanofibrils. **Cellulose**, v. 25, n. 11, p. 6479-6494, 2018.

JORFI, M.; FOSTER, E. J. Recent advances in nanocellulose for biomedical applications. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 14, 2015.

KOKOL, V. et al. Characterisation and properties of homo-and heterogenously phosphorylated nanocellulose. **Carbohydrate polymers**, v. 125, p. 301-313, 2015.

LEHTONEN, J. et al. Phosphorylated cellulose nanofibers exhibit exceptional capacity for uranium capture. **Cellulose**, p. 1-14, 2020.

LIU, X. et al. Enzyme-assisted mechanical grinding for cellulose nanofibers from bagasse: energy consumption and nanofiber characteristics. **Cellulose**, v. 25, n. 12, p. 7065-7078, 2018.

LUNEVA, N. K.; EZOVITOVA, T. I. Cellulose phosphorylation with a mixture of orthophosphoric acid and ammonium polyphosphate in urea medium. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 87, n. 10, p. 1558-1565, 2014.

- MAHFOUDHI, N.; BOUFI, S. Poly (acrylic acid-co-acrylamide)/cellulose nanofibrils nanocomposite hydrogels: effects of CNFs content on the hydrogel properties. **Cellulose**, v. 23, n. 6, p. 3691-3701, 2016.
- MARTINS, C. C. N. et al. Optimizing cellulose microfibrillation with NaOH pretreatments for unbleached Eucalyptus pulp. **Cellulose**, p. 11519-11531, 2021.
- MATOS, L. C. et al. Incorporation of nanomaterials and emulsion of waxes in the development of multilayer papers. **Scientia Forestalis**, n. 122, p. 177-191, 2019.
- MESSA, L. L.; FAEZ, R.; HSIEH, Y. L. Phosphorylated cellulose nanofibrils from sugarcane bagasse with pH tunable gelation. **Carbohydrate Polymer Technologies and Applications**, v. 2, p. 100085, 2021.
- NADERI, A. et al. Phosphorylated nanofibrillated cellulose: production and properties. **Nordic Pulp & Paper Research Journal**, v. 31, n. 1, p. 20-29, 2016.
- NAM, S. et al. Segal crystallinity index revisited by the simulation of X-ray diffraction patterns of cotton cellulose I $\beta$  and cellulose II. **Carbohydrate polymers**, v. 135, p. 1-9, 2016.
- NOGUCHI, Y.; HOMMA, I.; MATSUBA, Y. Complete nanofibrillation of cellulose prepared by phosphorylation. **Cellulose**, v. 24, p. 1295-1305, 2017.
- PÄÄKKÖ, M. et al. Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels. **Biomacromolecules**, v. 8, n. 6, p. 1934-1941, 2007.
- PATOARY, M. K. et al. Phosphorylated cellulose nanofibrils: structure-morphology-rheology relationships. **Cellulose**, v. 28, n. 7, p. 4105-4117, 2021.
- RÉH, R. et al. Utilization of birch bark as an eco-friendly filler in urea-formaldehyde adhesives for plywood manufacturing. **Polymers**, v. 13, n. 4, p. 511, 2021.
- ROL, F. et al. Recent advances in surface-modified cellulose nanofibrils. **Progress in Polymer Science**, v. 88, p. 241-264, 2019.
- ROL, F. et al. Cellulose phosphorylation comparison and analysis of phosphate position on cellulose fibers. **Carbohydrate polymers**, v. 229, p. 115294, 2020.
- SCAN standard, C 62:00. Water retention value of chemical pulps. Nordic Standardization Program, 2000.
- SCATOLINO, M. V. et al. Impact of nanofibrillation degree of eucalyptus and Amazonian hardwood sawdust on physical properties of cellulose nanofibril films. **Wood Science and Technology**, v. 51, n. 5, p. 1095-1115, 2017.
- SCATOLINO, M. V. et al. Tannin-stabilized silver nanoparticles and citric acid added associated to cellulose nanofibrils: effect on film antimicrobial properties. **SN Applied Sciences**, v. 1, n. 10, p. 1243, 2019.

SEGAL, L. et al. An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. **Textile Research Journal**, v. 29, n.10, p.786-794, 1959.

SHI, Y. et al. Phosphorylation of Kraft fibers with phosphate esters. **Carbohydrate polymers**, v. 106, p. 121-127, 2014.

SILVA, L. E. et al. Redispersion and structural change evaluation of dried microfibrillated cellulose. **Carbohydrate Polymers**, v. 252, p. 117165, 2021.

TIAN, Y. et al. Effect of Microfibrillated Cellulose Loading on Physical Properties of Starch/Polyvinyl Alcohol Composite Films. **Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.**, v. 35, n. 4, p. 825-831, 2020.

TONOLI, G. H. D. et al. Properties of cellulose micro/nanofibers obtained from eucalyptus pulp fiber treated with anaerobic digestate and high shear mixing. **Cellulose**, v. 23, n. 2, p. 1239–1256, 2016.

WINTER, H. et al. Improved colloidal stability of bacterial cellulose nanocrystal suspensions for the laboration of spin-coated cellulose-based model surfaces. **Biomacromolecules**, v. 11, p. 3144- 3151, 2010.

ZAMBRANO, F. et al. Using micro-and nanofibrillated cellulose as a means to reduce weight of paper products: A review. **BioResources**, v. 15, n. 2, p. 4553-4590, 2020.

ZHANG, T. et al. Effect of chain extender and light stabilizer on the weathering resistance of PBAT/PLA blend films prepared by extrusion blowing. **Polymer Degradation and Stability**, v. 183, p. 109455, 2021.

ZHAO, J. et al. Thermal degradation of softwood lignin and hardwood lignin by TG-FTIR and Py-GC/MS. **Polymer degradation and stability**, v. 108, p. 133-138, 2014.

ZHAO, M. et al. Comparative characterization of phosphorylated wood holocelluloses and celluloses for nanocellulose production. **Cellulose**, p. 1-12, 2021.

## ARTIGO 2 – Papéis recobertos com látex de borracha natural reticulado e microfibrilas de celulose fosforiladas para aplicações em indústrias de embalagens

Caio Cesar Nemer Martins<sup>a\*</sup>, Maressa Carvalho Mendonça<sup>a</sup>, Adriano Reis Prazeres Mascarenhas<sup>b</sup>, Jordão Cabral Moulin<sup>c</sup>, Lina Bufalino<sup>d</sup>, Renato Augusto Pereira Damásio<sup>e</sup>, Gustavo Henrique Denzin Tonoli<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*Departamento de Ciências Florestais, Universidade Federal de Lavras, C.P. 3037, 37200-900, Lavras, MG, Brasil. \*email: caionemer13@hotmail.com.br*

<sup>b</sup>*Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Rondônia, 76940-000, Rolim de Moura, RO, Brasil.*

<sup>c</sup>*Departamento de Ciências Florestais e da Madeira, Universidade Federal do Espírito Santo, C.P. 16, 29550-000, Jerônimo Monteiro, ES, Brasil*

<sup>d</sup>*Instituto de Ciências Agrárias, Universidade Federal Rural da Amazônia, C.P.917, 67013-680, Belém, PA, Brasil*

<sup>e</sup>*RDI Industrial, Centro de Tecnologia Fazenda Monte Alegre, St Harmonia, C.P 03, 4275-000, Telêmaco Borba PR, Brasil*

### RESUMO

Na indústria de embalagens, polímeros à base de petróleo são utilizados para modificar propriedades de barreira e de superfície dos papéis. Entretanto, recobrimentos de biopolímeros naturais ou modificados apresentam-se como alternativa ambientalmente sustentável. O objetivo deste trabalho foi avaliar a efetividade do recobrimento de papel cartão com formulações biodegradáveis à base de látex de borracha natural, reticulado (BNR) e não reticulado (BN), microfibrilas de celulose (MFCs) e microfibrilas de celulose fosforiladas (MFCFs), na melhoria das propriedades de superfície, barreira ao vapor de água, a óleos e gases para aplicações em indústrias de embalagens. Foram testadas suspensões de misturas de 5% (m/m) de MFCs ou MFCFs em relação ao teor de sólidos do látex. As suspensões foram avaliadas quanto ao teor de sólidos, pH e viscosidade. Os papéis recobertos foram avaliados quanto à espessura, gramatura, microscopia eletrônica de varredura (MEV), taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPVA) e permeabilidade ao vapor de água (PVA), capacidade de absorção de água (teste cobb 120), ângulo de contato e molhabilidade. As eletromicrografias mostraram que os recobrimentos promoveram redução de espaços vazios nos papéis. As formulações utilizadas conferiram resistência máxima à permeação de óleos (kit óleo 12). Os valores de PVA observados para BN/MFCFs ( $46,97 \pm 0,74$  g.mm/dia.m<sup>2</sup>.kPa) e BNR/MFCFs ( $47,89 \pm 0,18$  g.mm/dia.m<sup>2</sup>.kPa) foram reduzidos em 43% e 42% em relação ao controle, respectivamente. Quanto ao ângulo de contato, os recobrimentos apresentaram-se hidrofóbicos ( $99,41 \pm 1,66^\circ$ ). A molhabilidade para os tratamentos com adição de MFCs ou MFCFs apresentaram menores valores de espalhamento da água ( $0,014 \pm 0,002^\circ\text{s}^{-1}$ ),

com exceção do tratamento BN/MFCFs ( $0,103 \pm 0,023^{\circ}\text{s}^{-1}$ ). A reticulação diminuiu a pegajosidade do BN e melhorou a miscibilidade das MFCFs, resultando na melhoria das propriedades de barreira e de superfície do papel cartão.

Palavras-chave: Biopolímeros. Embalagem ecológica. Hidrofobicidade. Nanocelulose. Propriedades de barreira.

## ABSTRACT

In the packaging industry, petroleum-based polymers are usually used to modify the barrier and surface properties of papers. Nevertheless, natural or modified biopolymers are an environmentally sustainable alternative in coating formulations. The objective of this work was to evaluate the coating of paperboard with biodegradable formulations based on crosslinked (BNR) and non-crosslinked (BN) natural rubber latex, cellulose microfibrils (MFCs) and phosphorylated cellulose microfibrils (MFCFs), to improve surface properties and barrier to water vapor, oils and gases aiming their use in packaging. MFCs or MFCFs suspensions were tested at a 5% (w/w) proportion to the solid content of the latex. The suspensions were assessed for solid content, pH and viscosity. The coated papers thickness, weight, scanning electron microscopy (SEM), water vapor permeability rate (WVPR) and water vapor permeability (WVP), water absorption capacity (cobb test 120), contact angle and wettability were analyzed. SEM showed that the coatings promoted a reduction in voids in the papers. The formulations used provided maximum resistance to oil permeation (oil kit 12). The WVPR values observed for BN/MFCFs ( $46.97 \pm 0.74$  g.mm/m<sup>2</sup>.kPa.day) and BNR/MFCFs ( $47.89 \pm 0.18$  g.mm/m<sup>2</sup>.kPa.day) were reduced by 43% and 42% compared to the control, respectively. Regarding contact angle analysis, the coatings were hydrophobic ( $99.41 \pm 1.66^\circ$ ). Paper wettability with the addition of MFCs or MFCFs presented lower values of water spreading ( $0.014 \pm 0.002^\circ\text{s}^{-1}$ ), with the exception of the BN/MFCFs treatment ( $0.103 \pm 0.023^\circ\text{s}^{-1}$ ). Crosslinking has decreased the tackiness of BN while improving the miscibility of MFCFs, resulting in an enhanced paperboard barrier and surface properties.

**Keywords:** Biopolymers. Ecological packaging. Hydrophobicity. Nanocellulose. Barrier properties.

## 1. INTRODUÇÃO

O vasto acúmulo de materiais não renováveis no ambiente é um problema social a ser solucionado. Parte dele está associado à produção de embalagens de alimentos, pois as indústrias alimentícias utilizam majoritariamente como fonte de matéria-prima materiais não biodegradáveis tais como plástico, metal, alumínio, entre outros (DAS; TIWARI, 2018). Com o objetivo de reduzir os impactos ambientais, estudos estão sendo desenvolvidos visando a substituição de polímeros convencionais por biopolímeros.

O uso do papel na fabricação de embalagens se destaca por ser um material abundante, atóxico, biodegradável e de baixo custo de comercialização em relação a outros materiais convencionais. Porém, o papel oferece baixa resistência ao vapor de água, óleos e gases, impossibilitando o seu uso em embalagens de produtos perecíveis. Uma alternativa sustentável que visa mitigar tais efeitos é o recobrimento de papéis com materiais de base biológica, originando embalagens ecológicas multicamadas (TANPICHAI et al., 2020). Materiais derivados da celulose, amidos, gomas, quitosana ou quitina, proteínas (animal ou vegetal) e lipídeos (SOUZA et al., 2013), podem ser utilizados para reduzir a transmissão de vapor de água, gases e óleos em embalagens à base de papel (TYAGI et al., 2021).

As microfibrilas de celulose (MFCs) apresentam características que credenciam o seu uso, pois trata-se de um material de fácil obtenção que oferece boas propriedades mecânicas, transparência elevada, grande área superficial e baixo peso molecular. Estudos anteriores relataram que a aplicação de MFCs em papéis para embalagens apresentou efeito positivo sobre o módulo de elasticidade, ganho de resistência e melhoria das propriedades de barreira (WU et al., 2007; SPIESER et al., 2020). Todavia, as microfibrilas de celulose são hidrofílicas, apresentando grande afinidade com a água para formar ligações de hidrogênio. Com isso, a fosforilação das MFCs apresenta-se como possível alternativa para reduzir tais efeitos, pois esse pré-tratamento age inserindo grupos fosfato e carboxílicos na estrutura da celulose, e estes funcionam como repulsores eletrostáticos ao redor dessas microestruturas, o que impede a agregação entre elas após a dispersão, tornando-as mais reativas (ROL et al., 2020).

Outro biopolímero com grande potencial para aplicação em recobrimento de papéis para embalagens é o látex de borracha natural (BN). Características como origem natural e renovável, ausência de odor e baixo custo de produção possibilita o seu uso em embalagens (MASŁOWSKI; MIEDZIANOWSKA; STRZELEC, 2017). Além disso, o

caráter hidrofóbico das partículas de borracha reduz à permeação ao vapor de água, óleos e gases. Entretanto, a alta pegajosidade dessa substância limita o seu uso, pois ao entrar em contato com outras superfícies, as embalagens recobertas com esse material podem sofrer danos e alterar qualidade final do produto.

A reticulação do látex de borracha natural é uma alternativa que visa melhorar as propriedades de aderência, buscando reduzir ou, até mesmo extinguir sua pegajosidade (PICCHIO et al., 2018). O processo de reticulação se inicia com a decomposição do fotoiniciador em radicais pela absorção da radiação UV. Estes radicais devido à sua elevada reatividade, atacam os grupos vinílicos existentes no monômero, dando início à polimerização. A partir de então ocorre uma reação em cadeia, em que são formadas cadeias poliméricas constituídas pela repetição de várias unidades de monômeros. Com o prolongamento da reação, o número de cadeias poliméricas aumenta e uma estrutura reticulada é formada (CHOWDHURY et al., 2020). A eficiência da reticulação do látex foi comprovada através do estudo de Tran et al. (2019). Os autores avaliaram a ação antimicrobiana em revestimentos à base de látex de borracha natural e verificaram grande eficiência do fotoiniciador Darocur 1173 na reticulação. Além disso, observou-se que as moléculas do fotoiniciador são hidrofóbicas após a formação da rede tridimensional, resultando em melhorias das propriedades de barreira dos revestimentos.

Estudos sobre o recobrimento de papéis para embalagens com biopolímeros já foram relatados (WANG; EASTEAL; EDMONDS, 2008; SPIESER et al., 2020). O caráter inovador deste estudo está em testar o látex de borracha natural reticulado e microfibrilas de celulose fosforiladas em diferentes formulações no recobrimento de papéis para embalagens. Além disso, faltam informações sobre a reticulação do látex com cura UV, cujo conhecimento ampliado poderia expandir a escala de produção de papéis recobertos para embalagens. O objetivo deste trabalho foi avaliar o recobrimento de papel cartão com formulações biodegradáveis à base de látex de borracha natural reticulado (BNR) e não reticulado (BN), microfibrilas de celulose (MFCs) e microfibrilas de celulose fosforiladas (MFCFs), com a finalidade de melhorar as propriedades de superfície, barreira ao vapor de água, a óleos e gases visando sua aplicação na indústria de embalagens.

## **2. MATERIAL E MÉTODOS**

### **2.1 Materiais**

Foram utilizados papéis cartão de gramatura  $264,77 \pm 1,46$  g/m<sup>2</sup> da empresa Klabin S. A. (Paraná/Brasil). Para o recobrimento dos papéis, foram utilizados látex de borracha natural pré-vulcanizado e centrifugado a 64% (m/v) da empresa DuMello (São Paulo/Brasil) e fotoiniciador Darocur 1173 da empresa Sigma-Aldrich Brasil (Jurubatuba/Brasil).

### **2.2 Obtenção das microfibrilas de celulose fosforiladas**

As fibras foram pré-tratadas com solução aquosa de (NH<sub>4</sub>)H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> e CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O em proporção de massa molar de 1,0 g de fibra/1,2 g de (NH<sub>4</sub>)H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/4,9g de CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O (1:1:1). O pH da suspensão foi ajustado para aproximadamente 5 pela de adição de solução de HCl. As fibras foram mantidas sob agitação contínua a 800 rpm durante 5 h.

Após os pré-tratamento, as fibras foram transferidas para placas de Petri com diâmetro de 15 cm e 1 cm de profundidade e foram inicialmente secas em estufa com circulação de ar por 6 h a  $103 \pm 2^\circ\text{C}$ . Em seguida, o material foi submetido à segunda etapa de tratamento térmico a  $150^\circ\text{C}$ , na qual o tempo foi de 60 min.

Após a etapa de tratamento térmico, as fibras foram lavadas com 2 L de água deionizada aquecida a  $80^\circ\text{C}$  e 0,5 L de água deionizada em temperatura ambiente. O monitoramento do pH foi realizado com o uso de um pHmetro de bancada (modelo PHS3BW, Bel Engineering) e o pH da suspensão foi ajustado para aproximadamente 7 pela adição de solução de NaOH. Por fim, as fibras foram armazenadas em suspensão na concentração de 2% em massa e, posteriormente fibriladas utilizando o moinho ultrafino Super Masscolloider (modelo MKCA6-2, modelo de disco MKGA6-80, Masuko Sangyo Co., Ltd., Japão) através de cinco passagens pelo equipamento operando a 1500 rpm (SCATOLINO et al., 2019).

### **2.3 Preparo e proporção das suspensões para o recobrimento dos papéis**

As formulações e proporções de cada biopolímero que compõe cada suspensão estão listadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Preparo e proporção das suspensões para o recobrimento dos papéis.

Tratamentos	Formulação	Cura UV	Proporção (m/m)
Controles	SR	Sem	-
	BN	Sem	100%
Formulações	BNR	Com	100%
	BN + MFCs	Sem	5% de MFCs
	BN + MFCFs	Sem	5% de MFCFs
	BNR + MFCs	Com	5% de MFCs
	BNR + MFCFs	Com	5% de MFCFs

\*BN = látex de borracha natural; BNR = látex de borracha natural reticulado; MFCs = Microfibrilas de celulose; MFCFs = Microfibrilas de celulose fosforiladas; UV = Radiação UV.

Fonte: Do autor (2021).

O látex de borracha natural foi diluído em água deionizada para concentração de 60% (v/v) devido à sua alta densidade. Em seguida, a proporção de 5% (m/m) de microfibrilas de celulose pré-tratadas e sem tratamento, calculada em função do teor de sólidos do látex de borracha natural, foi adicionada à suspensão. A mistura desses biopolímeros foi mantida sob agitação contínua a 500 rpm durante 5 min para tornar a suspensão mais homogênea.

Para os tratamentos com látex de borracha natural reticulado, o fotoiniciador Darocur 1173 na proporção de 4% (v/v) foi adicionado ao látex de borracha natural (60% v/v). A mistura desses componentes permaneceu sob agitação contínua a 400 rpm durante 5 min e, posteriormente, as microfibrilas pré-tratadas e sem tratamento (5% m/m) foram adicionadas à suspensão. Essa mistura foi submetida à agitação contínua a 500 rpm por 5 min para homogeneizar a suspensão.

#### 2.4 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho médio dos filmes de látex de borracha natural e reticulado foram obtidos por meio de um espectrofotômetro FT-IR Varian 600-IR com transformada de Fourier (FTIR), com acessório GladiATR (Pike Technologies) acoplado para medidas de reflectância total atenuada (ATR) a 45° com cristal de seleneto de zinco. A aquisição dos espectros foi obtida no intervalo de número de onda de 4000 até 400 cm<sup>-1</sup>, operando em modo absorvância com resolução de 2 cm<sup>-1</sup> e 32 varreduras.

#### 2.5 Caracterização das suspensões/soluções

As suspensões/soluções do recobrimento foram caracterizadas através da medição do pH, teor de sólidos e viscosidade. O pH foi quantificado com o uso de um pHmetro de bancada (modelo PHS3BW, Bel Engineering), de acordo com a norma NBR 5373 (ABNT, 2014). A quantificação do teor de sólidos seguiu a norma NBR 8877 (ABNT, 2015), de modo que o valor final foi calculado através da Eq. (1):

$$TS = \frac{Ms}{Mu} \times 100 \quad Eq (1)$$

Em que TS é o teor de sólidos da suspensão/solução (%); Ms é a massa seca (g) e Mu é a massa úmida (g).

A viscosidade das suspensões foi medida de acordo com a norma NBR 9277 (ABNT, 2014) com o uso de um viscosímetro Brookfield (Modelo LVDV-E, Brasil) e spindles S62, S63 e S64 variando a velocidade de 20 a 100 rpm, conforme a viscosidade das suspensões.

## **2.6 Recobrimento dos papéis multicamadas**

O recobrimento dos papéis foi realizado com uma máquina de recobrimento Mathis SVA-IR (modelo SVA-IR-B, Suíça). A suspensão foi aplicada em duas camadas na superfície dos papéis, de modo que no intervalo de cada aplicação os papéis foram secos em estufa com circulação de ar por 10 min a 100°C.

Para os papéis recobertos com látex de borracha natural reticulado, após a aplicação de cada camada de suspensão, o papel foi submetido à cura com radiação UV com o uso de um equipamento Fast Curing Box (modelo Fastcuring, Brasil) com luz emitida na superfície do papel durante 2 min. Em seguida, o papel foi seco em estufa com circulação de ar por 10 min a 100°C para o término da secagem.

De acordo com pré-testes, a gramatura foi padronizada em  $15 \pm 2$  g/m<sup>2</sup> para todos os tratamentos. A primeira camada foi aplicada com uma barra de ranhura 0 e peso 1 e a segunda camada foi aplicada com uma barra de ranhura 25 e sem peso. A velocidade de avanço aplicada em todas as camadas seguiu o padrão de 8 m/min.

## **2.7 Espessura e gramatura dos papéis recobertos**

As espessuras dos papéis recobertos foram medidas com o uso de um micrômetro Regmed (modelo ESP/SA-10, Brasil) de acordo com a norma ASTM D645 - Método padrão de 97 (ASTM, 2007). A avaliação da gramatura foi realizada conforme a norma ASTM D646-96 (ASTM, 1996). Foram confeccionados corpos de prova circulares de 16 mm de diâmetro, posteriormente secos em estufa com circulação de ar por 48 h a 50°C e pesados. O valor da massa foi dividido pelo valor da área, conforme Eq. (2):

$$g = \frac{m}{A} \quad \text{Eq (2)}$$

Em que  $g$  é a gramatura ( $\text{g/m}^2$ );  $m$  é a massa (g) e  $A$  é a área do corpo de prova ( $\text{m}^2$ ).

## **2.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

A morfologia dos papéis recobertos foi avaliada utilizando microscópio eletrônico de varredura FEG de ultra resolução (UHR) (Tescan-clara, Czech Republic) nas condições de 10 KeV, 90 Pa, com distância de trabalho de 10 mm. Para o preparo das amostras, protótipos de papéis recobertos foram posicionados sobre fita dupla face de carbono fixada no porta-amostras de alumínio (stubs). Após o período de incubação durante a noite, em recipiente com sílica gel para secagem, as amostras foram metalizadas com ouro em aparelho de pulverização (Balzers SCD 050) e imediatamente foram levadas ao microscópio para visualização das microestruturas. Foram capturadas imagens da superfície e da secção transversal dos papéis recobertos.

## **2.9 Taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPVA) e permeabilidade ao vapor de água (PVA)**

As medidas da taxa de transmissão de vapor de água (TPVA) seguiram o método padrão ASTM E96 /E96M-16 (ASTM, 2016). Foram confeccionados corpos de prova na proporção de 1,6 cm de diâmetro e acoplados a células de permeação preenchidas com sílica. As amostras foram colocadas em ambiente com 75% de UR a 20°C, em que as mudanças de massa foram monitoradas durante 8 dias.

A taxa de permeabilidade (TPVA) e a permeabilidade ao vapor de água (PVA) foram calculadas através das Eqs. (3) e (4):

$$TPVA = \frac{m}{t \cdot A} \quad Eq (3)$$

Em que TPVA é a taxa de permeabilidade ao vapor de água; m é a massa (g) da célula de medida; t é o tempo (h) e A é a área exposta do filme. A relação m/t foi calculada por regressão linear dos pontos experimentais de ganho de massa (g) do filme em função do tempo (horas).

$$PVA = \frac{TPVA \cdot e}{p \cdot (URf - URd)} \times 100 \quad Eq (4)$$

Em que PVA é a permeabilidade ao vapor de água; TPVA é taxa de permeabilidade ao vapor de água; e é a espessura do filme (mm) na célula medida; p é a pressão de vapor da água (2,07 kPa) e URf - URd é a diferença entre a umidade fora e dentro do recipiente a 25°C.

## 2.10 Resistência a óleos

A determinação da resistência a óleos dos papéis recobertos seguiu o padrão TAPPI 559 pm-96 (TAPPI, 1996). Gotas de soluções preparadas com óleo de mamona (castor oil), tolueno e heptano em diferentes concentrações (numerada de 1 a 12) foram gotejadas na superfície dos papéis a uma altura fixa e retirado o excesso após 15 s por uma bola de algodão. Qualquer mancha denotada foi considerada falha ao final da análise.

## 2.11 Capacidade de absorção de água (Teste Cobb)

A capacidade de absorção de água seguiu a norma da ASTM D3285 (ABNT, 1999). As amostras foram padronizadas nas dimensões de 12,5 cm x 12,5 cm, e inicialmente foram acondicionadas em dessecador contendo sílica por 72 h em temperatura ambiente (25 ± 2°C). Em seguida, a massa de cada corpo de prova foi determinada com o uso de uma balança analítica e foram fixadas no equipamento Cobb (Regmed, Brasil). Foi adicionado 100 mL de água que permaneceu em contato com a superfície delimitada pelo anel do aparelho por 120 segundos. Após os 120 s, o corpo de prova foi retirado do aparelho e colocado entre duas folhas de papel mata-borrão, sendo

pressionado com um rolo cilíndrico para retirada do excesso de água da superfície. Logo após, a massa do corpo de prova foi obtida com o uso de uma balança analítica.

A capacidade de absorção de água foi calculada de acordo com a Eq. (5):

$$Abs = (Mf - Mi) \times 100 \quad Eq (5)$$

Em que Abs é a absorção de água ( $g/m^2$ ); Mi é a massa inicial do corpo de prova (g) e Mf é a massa final do corpo de prova (g).

## 2.12 Ângulo de contato e molhabilidade

O ângulo de contato e a molhabilidade dos papéis recobertos foram obtidos com o uso de um Goniômetro Kruss Drop Shape Analyzer – DSA25 (Hamburgo, Alemanha), de acordo com a norma ASTM D7334-08 (ASTM, 2013). Para a análise do ângulo de contato, uma gotícula de água deionizada foi depositada na superfície da amostra com o auxílio de uma seringa a 3,2 mm de altura em temperatura ambiente ( $25^\circ C$ ), de modo que a captura das imagens foi realizada 1 s após o contato com a amostra, determinando o ângulo de contato com média de 10 ângulos. A análise de molhabilidade seguiu a mesma metodologia, porém o ângulo das gotas foi medido no tempo de 5 e 55 s para avaliar o espalhamento da água.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

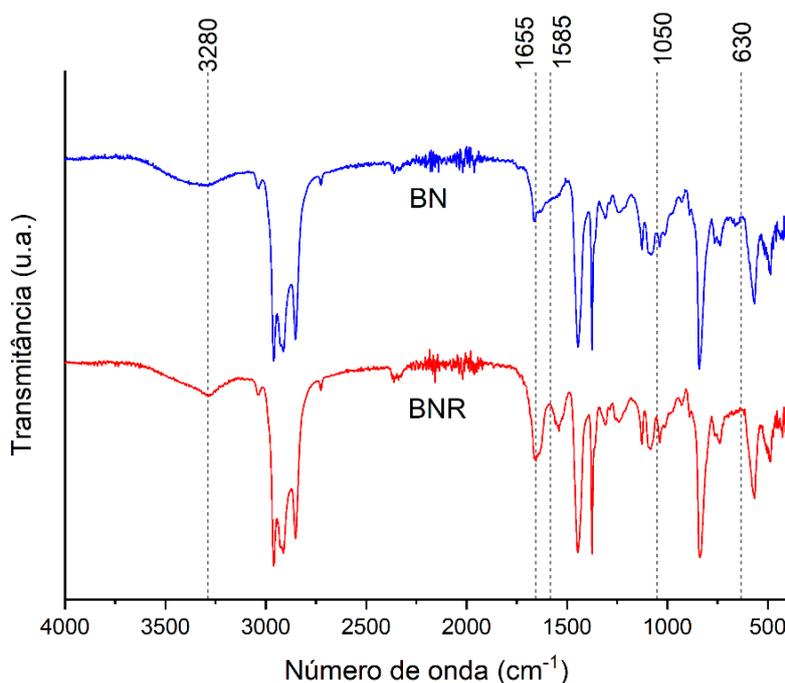
### 3.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros FTIR do látex de borracha natural (BN) são caracterizados pela presença de bandas características para cis-1,4-poliisopreno, em que  $CH_3$  é observado no pico  $2960\text{ cm}^{-1}$  em alongamento simétrico e o  $CH_2$  é manifestado nos picos de  $2913$  e  $2852\text{ cm}^{-1}$  em alongamento assimétrico e simétrico, respectivamente;  $-C = C-$  no pico  $1655\text{ cm}^{-1}$ , as curvaturas  $CH_3$  e  $CH_2$  nos picos  $1376\text{ cm}^{-1}$  e  $1445\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente; e o  $C - H$  no pico  $842\text{ cm}^{-1}$  (SAMYN; DRIESSEN; STANSSENS, 2020; KALKORNSURAPRANEE, 2021).

Após a reticulação do BN, ocorreu a inserção dos seguintes grupos: N – H, Amida I, alongamento C – O e alongamento O – H (Figura 1). Na faixa de  $630\text{--}3280\text{ cm}^{-1}$ , surgiram bandas capazes de identificar as vibrações desses componentes. N – H

manifestado na faixa de 3280–3290  $\text{cm}^{-1}$ , os grupos Amida I na faixa de 1585-1720  $\text{cm}^{-1}$ , o alongamento C – O na faixa de 1030-1080  $\text{cm}^{-1}$  e o alongamento O – H no pico 630  $\text{cm}^{-1}$  (HASHIM et al., 2010; VALDERRAMA et al., 2017).

Figura 1 – Espectros FTIR do látex de borracha natural (BN) e do látex de borracha natural reticulado (BNR).



Fonte: Do autor (2021).

O aparecimento de novas bandas confirma que a estrutura do BN foi alterada após a reticulação, uma vez que novos espectros FTIR foram identificados. Resultados semelhantes foram encontrados por Thongnuanchan et al. (2018) e Prosumg et al. (2021). Apesar do uso de outro agente reticulante nesses estudos (gluteraldeído), o comportamento do BN após a reticulação com o uso do fotoiniciador Darocur 1173 seguiu o mesmo padrão. Tal comportamento confirma que as moléculas do BN foram reticuladas através da ação do fotoiniciador Darocur 1173 com pentano-1,5-diilidenodiamina e reações do tipo eno através da cura UV.

### 3.2 Caracterização das suspensões/soluções

A adição de MFCs/MFCFs afetou substancialmente as propriedades das suspensões, exceto o teor de sólidos, apresentando valores médios de 26,24 a 32,12%

(Tabela 2). Esse resultado era esperado, pois a quantidade de MFCs/MFCFs adicionada foi na proporção de 5% (m/m) em relação ao valor de teor de sólidos do BN. O cálculo dessa proporção teve por objetivo manter o teor de sólidos próximo ao do BN, pois elevados teores de sólidos prejudicam o espalhamento e homogeneização das camadas de suspensões na superfície dos papéis (JIN et al., 2021).

Tabela 2 – Valores médios e desvio padrão de pH, teor de sólidos e viscosidade das suspensões utilizadas nos recobrimentos dos papéis.

<b>Tratamentos</b>	<b>pH</b>	<b>Teor de sólidos (%)</b>	<b>Viscosidade (cP)</b>
BN	11,02 ± 0,03	31,02 ± 2,05	31,78 ± 1,03
BNR	9,19 ± 0,02	32,12 ± 1,56	207,40 ± 0,66
BN + MFCs	7,89 ± 0,03	26,24 ± 0,82	1212,00 ± 25,54
BN + MFCFs	7,21 ± 0,04	26,69 ± 0,64	1234,54 ± 10,51
BNR + MFCs	7,52 ± 0,02	28,59 ± 0,22	1345,79 ± 9,39
BNR + MFCFs	7,03 ± 0,03	30,31 ± 0,34	1362,63 ± 7,51

Fonte: Do autor (2021).

Dois fatores foram responsáveis pela redução significativa do pH: a adição de MFCs/MFCFs e a reticulação do BN. As MFCs, MFCFs e fotoiniciador Darocur 1173 apresentam pH ácido (variando de 4,5 a 6,0), em contraste com o pH básico do látex (aproximadamente 11). Por essa razão, os valores de pH das suspensões reduziram consideravelmente, uma vez que após a adição desses elementos diversas reações químicas foram desencadeadas nas suspensões até o alcance do equilíbrio, resultando em valores médios de 7,03 a 7,89. Cabe salientar que todos os elementos adicionados foram compatíveis com o BN, apesar da diferença dos valores de pH entre eles. Tran et al. (2019) relatam que a compatibilização do BN com outros elementos é essencial, uma vez que o BN é reativo e propenso à coagulação.

A viscosidade é uma importante propriedade da suspensão, sendo um fator limitante de uso e aplicação em recobrimentos de papéis em elevados valores (FEIN; BOUSFIELD; GRAMLICH, 2020). A reticulação do BN aumentou a viscosidade da suspensão em função da mudança estrutural gerada pela inserção de novos grupos químicos. A adição de MFCs/MFCFs elevou os valores de viscosidade das suspensões consideravelmente, apresentando valores médios de 1212 a 1363 cP. Neste caso, as MFCs apresentaram comportamento semelhante às MFCFs, sendo que a fosforilação das MFCs não interferiu na redução ou aumento da viscosidade. Por outro lado, as suspensões BNR/MFCs e BNR/MFCFs apresentaram maiores valores de viscosidade do que as suspensões de BN/MFCs e BN/MFCFs. Esse resultado é condizente, pois a viscosidade

prévia do BNR é maior que a do BN. Ressalta-se que os valores de viscosidade em todas as suspensões foram adequados e propiciaram a formação de camadas finas e homogêneas na superfície dos papéis recobertos.

### 3.3 Espessura e gramatura dos papéis recobertos

A espessura de todos os papéis recobertos aumentou em relação ao papel cartão sem recobrimento (SR), uma vez que duas camadas de recobrimento foram depositadas na superfície de cada amostra (Tabela 3). Porém, os valores de espessura para os papéis recobertos com adição de MFCs/MFCFs aumentaram em relação aos demais, sendo que o recobrimento com BN/MFCs apresentou o maior valor (0,414 mm). De acordo com Yook et al. (2020), o aumento da espessura dos papéis recobertos com a adição de microfibrilas de celulose colabora para melhoria das propriedades de barreira, visto que esse material reduz a quantidade de espaços vazios na superfície do papel, restringindo a sua porosidade.

Tabela 3 – Valores médios e desvio padrão de espessura e gramatura do papel referência (SR) e dos papéis recobertos.

Tratamentos	Nº de camadas	Espessura (mm)	Gramatura (g/m <sup>2</sup> )
SR	-	0,402 ± 0,002	-
BN	2	0,407 ± 0,003	15,35 ± 0,57
BNR	2	0,408 ± 0,002	15,42 ± 0,36
BN + MFCs	2	0,414 ± 0,004	16,13 ± 0,79
BN + MFCFs	2	0,412 ± 0,003	16,28 ± 0,48
BNR + MFCs	2	0,413 ± 0,002	16,16 ± 0,55
BNR + MFCFs	2	0,413 ± 0,004	16,11 ± 0,51

Fonte: Do autor (2021).

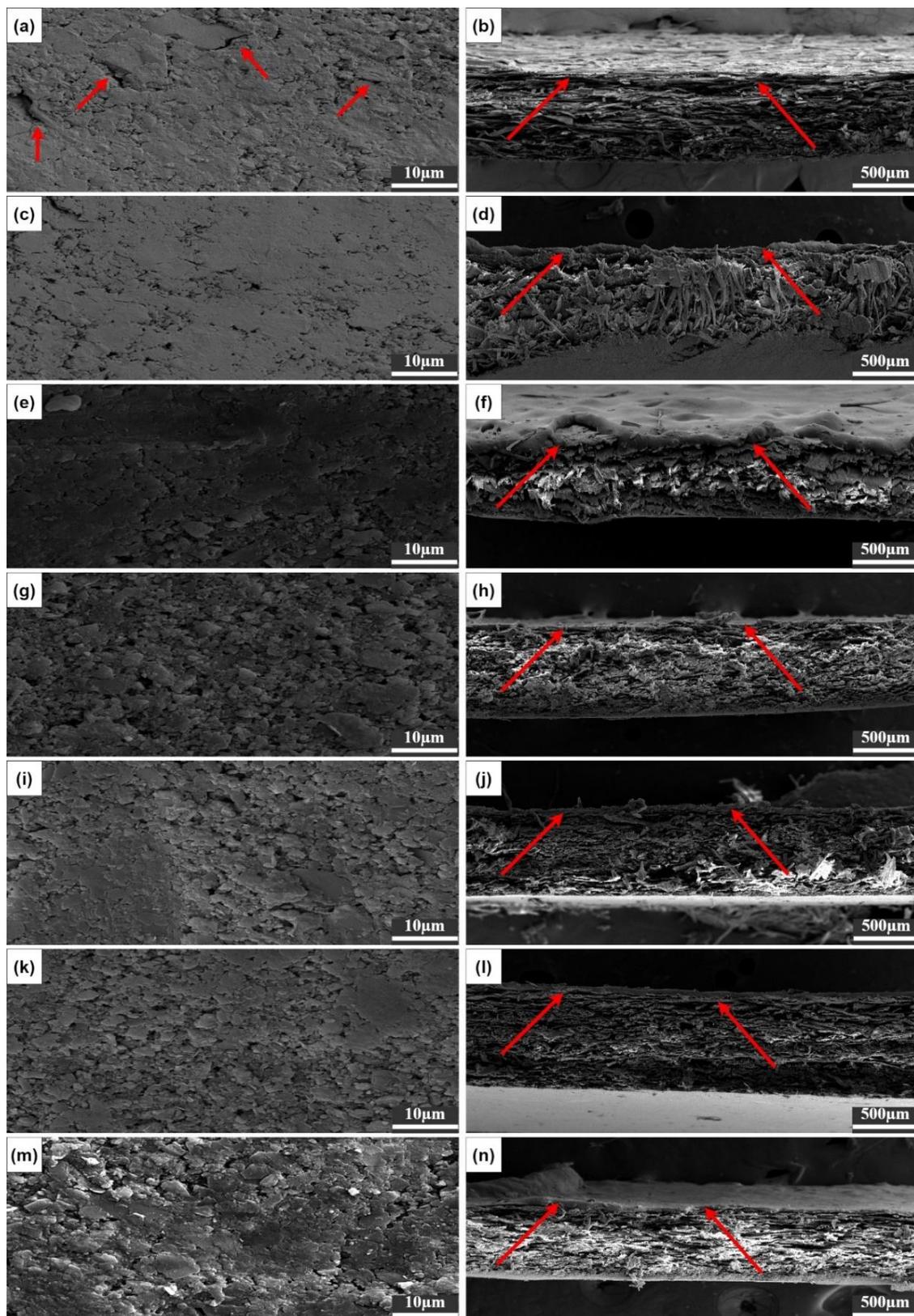
Todos os papéis recobertos apresentaram valores de gramatura próximos entre si, atingindo a gramatura pré-estabelecida de 15,0 ± 2,0 g/m<sup>2</sup>. De acordo com Matos et al. (2019), a padronização da gramatura é um aspecto importante, uma vez que a aplicação de material em excesso pode originar camadas heterogêneas, além de gerar perdas desnecessárias do material aplicado. O comportamento dos papéis recobertos com BN e BNR foram semelhantes, visto que a reticulação do BN não influenciou nos valores de espessura e gramatura.

### 3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície e secção transversal dos papéis recobertos

As Figuras 2a e 2b mostram a área superficial e secção transversal, respectivamente, do papel referência (SR). Observa-se fendas e espaços vazios em grande quantidade, reforçando a teoria de baixa resistência à permeação de substâncias como água, óleos e gases externos na ausência de recobrimento. Porém, quando as camadas de recobrimento foram depositadas na superfície dos papéis, as imagens de MEV revelaram redução da porosidade em todos os tratamentos (Figura 2).

Os tratamentos que utilizaram látex de borracha natural (BN) e látex de borracha natural reticulado (BNR) apresentaram comportamentos diferentes quando depositados na superfície dos papéis. Os papéis recobertos com BNR aparentaram maior homogeneidade e melhor espalhamento da suspensão quando comparado aos papéis recobertos com BN. A reticulação do BN é o fator que justifica esse comportamento, pois o fotoiniciador formou cadeias poliméricas constituídas pela repetição de várias unidades de monômeros por meio de cura UV. Com o advento da reação, o número de cadeias poliméricas formadas associadas às partículas sólidas do látex expandiu e resultou em uma estrutura reticulada, semelhante a redes interligadas entre si (PICCHIO et al., 2018; CHOWDHURY et al., 2020). Tal fato resultou em camadas mais homogêneas com porosidade reduzida.

Figura 2 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície e secção transversal do papel referência (SR) e dos papéis recobertos: a) SR superfície; b) SR secção transversal; c) BN superfície; d) BN secção transversal; e) BNR superfície; f) BNR secção transversal; g) BN/MFCs superfície; h) BN/MFCs secção transversal; i) BN/MFCFs superfície; j) BN/MFCFs secção transversal; k) BNR/MFCs superfície; l) BNR/MFCs secção transversal; m) BNR/MFCs superfície; n) BNR/MFCFs secção transversal.



Fonte: Do autor (2021).

As MFCs/MFCFs nas suspensões interferiu na homogeneidade e espalhamento na superfície dos papéis. Apesar da baixa concentração de microfibrilas de celulose na

suspensão, essas partículas são de maior escala que os demais componentes, resultando em camadas com uniformidade reduzida quando comparados aos demais tratamentos (Figuras 2g, 2i, 2k e 2m). Porém, a adição de MFCs/MFCFs contribuiu para redução dos espaços vazios, pois essas partículas auxiliaram no preenchimento das falhas na superfície dos papéis. Ao comparar os tratamentos com adição de MFCs e MFCFs, observou-se que a adição de MFCFs proporcionou os melhores resultados das propriedades de barreira. A grande quantidade de cargas ao redor das partículas por meio da inserção de grupos fosfato e carboxílicos gerou repulsão eletrostática entre elas, fato que reduziu a capacidade de absorção de água pela superfície do papel, melhorando as propriedades de barreira (SHI et al., 2014; ROL et al., 2020).

### **3.5 Propriedades de barreira ao vapor de água (TPVA e PVA) e a óleos dos papéis recobertos**

Todos os tratamentos testados apresentaram redução dos valores de TPVA e PVA em relação ao papel referência (SR). A hidrofobicidade das partículas de borracha é o fator que explica a redução substancial dos valores encontrados. Wang, Eastal e Edmonds (2008) relataram que o látex de borracha natural é um bom material para o recobrimento de papéis devido ao seu caráter hidrofóbico e boas propriedades de aderência na superfície, fato que resulta em melhorias das propriedades de barreira e de superfície.

A reticulação do BN não influenciou os valores de TPVA e PVA, conforme visto na Tabela 4. No entanto, observou-se que a adição das MFCs/MFCFs nas suspensões alterou o comportamento dos papéis recobertos, propiciando aumento (MFCs) ou redução (MFCFs) dos valores de TPVA e PVA. Os tratamentos BN/MFCs e BNR/MFCs proporcionaram aumento dos valores de TPVA e PVA quando comparados aos tratamentos BN e BNR. Esse fato está associado ao caráter hidrofílico das MFCs, pois essas estruturas apresentam hidroxilas livres capazes de formar ligações de hidrogênio com a água (MARTINS et al., 2021). Dessa forma, os papéis recobertos por essas suspensões apresentaram maior afinidade com a água, o que possibilitou a maior permeabilidade ao vapor d'água, apesar do maior preenchimento dos poros ocasionado pelas MFCs.

Todavia, os tratamentos com menores valores de TPVA e PVA foram o BN/MFCFs e BNR/MFCFs com redução de 43% e 42%, respectivamente, dos valores de

PVA. O processo de fosforilação aumentou a quantidade de cargas ao redor das MFCs, gerando repulsão eletrostática entre as partículas e, conseqüentemente, maior reatividade (ROL et al., 2020; ZHAO et al., 2021). Por essa razão, a adição de MFCFs nas suspensões possibilitou a formação de papéis mais resistentes à entrada de vapor de água, pois quando associada ao BN e BNR o caráter hidrófoco da suspensão foi mantido e os espaços vazios na superfície dos papéis foram reduzidos.

Tabela 4 – Valores médios e desvio padrão de TPVA, PVA e resistência a óleos do papel referência (SR) e dos papéis recobertos.

Tratamentos	TPVA (g/m <sup>2</sup> .dia)	PVA (g.mm/dia.m <sup>2</sup> .kPa)	Resistência a óleos
SR	1203,18 ± 34,71	82,17 ± 1,77	0
BN	771,17 ± 46,54	56,02 ± 0,53	12
BNR	785,69 ± 57,93	56,77 ± 0,40	12
BN + MFCs	811,59 ± 9,85	57,22 ± 0,93	12
BN + MFCFs	660,19 ± 15,04	46,97 ± 0,74	12
BNR + MFCs	825,89 ± 12,82	58,86 ± 0,50	12
BNR + MFCFs	679,07 ± 6,56	47,89 ± 0,18	12

Fonte: Do autor (2021).

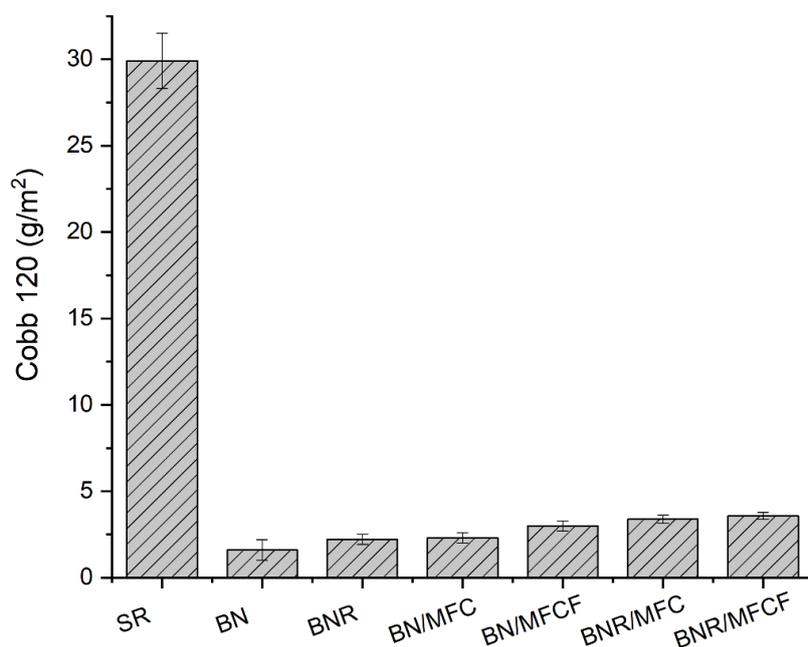
Os papéis recobertos e referência (SR) foram submetidos ao teste de resistência a óleos conhecido como kit de prova 3M, que consistiu em depositar gotas de soluções preparadas com óleo de mamona (castor oil), tolueno e heptano em diferentes concentrações na superfície dos papéis, sendo enumeradas de 1 a 12 de acordo com o grau de oleogisidade. Todos os tratamentos testados apresentaram resistência máxima à penetração por óleos, ou seja, kit óleo igual a 12 (Tabela 4). As partículas de borracha são envoltas por pseudomicelas compostas de cadeias poliméricas com caráter hidrofóbico (BOTTIER, 2020). Essa característica específica das partículas de borracha proporcionou a formação de cargas negativas nessa região, repelindo a aproximação de inúmeras substâncias (GAZAL et al., 2018). Após o contato entre o papel recoberto e as soluções oleoginosas, as partículas de borracha atuaram como agentes repulsores, impedindo a permeação das soluções oleoginosas através da amostra, resultando em um material resistente.

### 3.6 Capacidade de absorção de água (teste Cobb 120) dos papéis recobertos

Quanto mais próximo de zero os valores de Cobb, maior é a resistência à permeação de água (NI et al., 2021). Como pode ser visto na Figura 3, todos os

tratamentos apresentaram redução significativa nos valores de Cobb em relação ao papel referência (SR), com valores variando entre 1,62 e 4,32 g/m<sup>2</sup>. Esses resultados representam uma redução de 7 a 18 vezes nos valores de absorção de água pelos papéis recobertos. Além disso, esses resultados revelam a alta eficiência do látex de borracha natural como agente hidrofobizante, destacando as excelentes propriedades de barreira oferecidas por esses materiais no recobrimento de papéis para embalagens (SAMYN; DRIESSEN; STANSSENS, 2020).

Figura 3 – Valores médios e de desvio padrão de Cobb 120 com o papel referência (SR) e dos papéis recobertos.



Fonte: Do autor (2021).

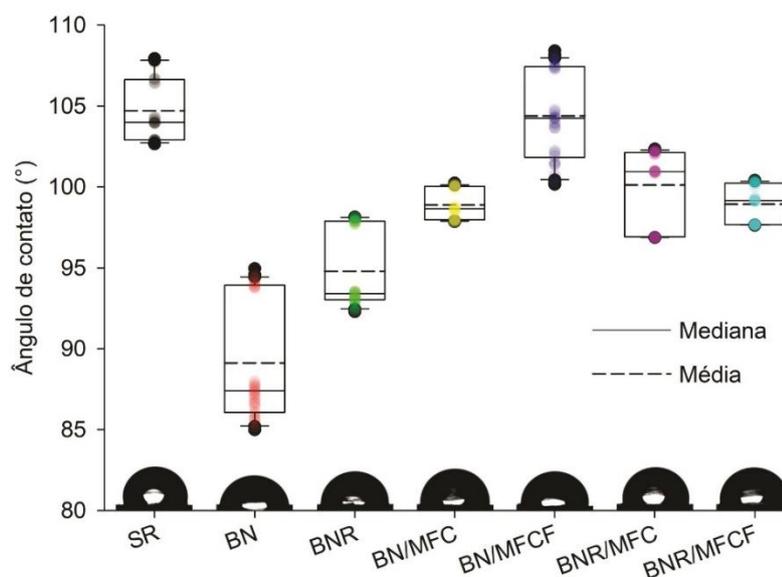
Apesar do sutil aumento dos valores de Cobb dos tratamentos com BNR quando comparados aos tratamentos com BN, a reticulação do látex foi importante para reduzir a alta pegajosidade atribuída ao BN. Resultados similares foram encontrados por Tran et al. (2019) em revestimentos à base de borracha natural, em que o fotoiniciador Darocur 1173 contribuiu para redução da pegajosidade. Além disso, o BNR proporcionou camadas mais homogêneas e melhor espalhamento da suspensão na superfície dos papéis, conforme visto nas imagens de MEV. Conforme esperado, os tratamentos com adição de MFCs/MFCFs apresentaram maiores valores de Cobb quando comparado aos demais. O contato direto entre a água e a superfície do papel recoberto durante 120 s possibilitou a

formação de um maior número de ligações de hidrogênio entre esses elementos e a água, o que pode ter influenciado no aumento dos valores de Cobb desses tratamentos.

### 3.7 Ângulo de contato/Molhabilidade dos papéis recobertos

Valores para o ângulo de contato inferiores a  $90^\circ$  indica que o material é hidrofílico e que a gota se espalha com maior facilidade pela sua superfície, enquanto valores para o ângulo de contato superiores a  $90^\circ$  indica um material hidrofóbico (WANG et al., 2020). O menor valor obtido para o ângulo de contato dos papéis recobertos foi o BN ( $88^\circ$ ), enquanto o valor do papel SR foi em torno de  $104^\circ$ . O alto valor de ângulo de contato encontrado para o papel SR já era esperado, pois esse material possui superfície mais homogênea devido a ausência de recobrimento. Apesar da alta homogeneidade proporcionada pela máquina de recobrimento, os papéis recobertos apresentam algumas irregularidades na superfície recoberta, o que pode interferir no contato entre a gota e o papel (LIU et al., 2021). Apesar disso, todos os tratamentos obtiveram valores para o ângulo de contato considerados hidrofóbicos.

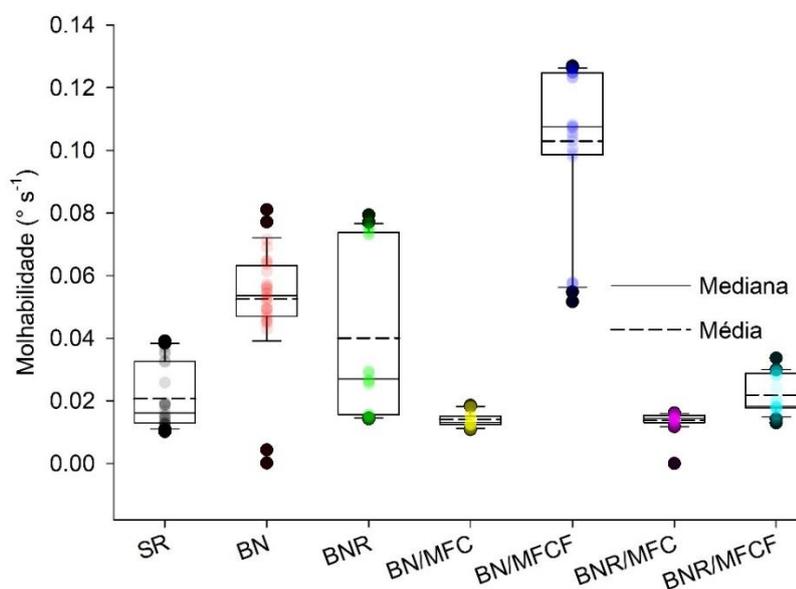
Figura 4 – Valores médios e de desvio padrão do ângulo de contato da água com o papel referência (SR) e dos papéis recobertos.



Fonte: Do autor (2021).

A molhabilidade é responsável por indicar o espalhamento da gota de água na superfície do papel (LAGO et al., 2021). Os tratamentos que utilizaram MFCs/MFCFs apresentaram menores valores para esta propriedade ( $0,014 \pm 0,002^\circ\text{s}^{-1}$ ), com exceção do tratamento BN/MFCFs ( $0,103 \pm 0,023^\circ\text{s}^{-1}$ ). O aumento do valor de molhabilidade para esse tratamento pode ter sido ocasionado pelo aspecto granulado da superfície do recobrimento devido a adição das microfibrilas, o que pode ter colaborado para rápida propagação da gota de água. As MFCFs apresentaram maior miscibilidade com a matriz de BNR e com isso, a superfície do recobrimento foi mais homogênea e menos granulosa. Além disso, como a área superficial das MFCFs é maior e mais funcionalizada, o número de ligações de hidrogênio com a matriz e os grupos -OH da celulose é maior, dificultando a interação com a água. Quanto mais ligações presentes entre as MFCFs e a matriz mais difícil é a interação com a água (CRUZ et al., 2022). Tal fato explica a diferença do comportamento entre os tratamentos BN/MFCFs e BNR/MFCFs.

Figura 5 – Valores médios e de desvio padrão da molhabilidade do papel referência (SR) e dos papéis recobertos.



Fonte: Do autor (2021).

#### 4. CONCLUSÕES

Este estudo buscou avaliar o efeito dos recobrimentos de papel cartão com formulações biodegradáveis à base de látex de borracha natural reticulado (BNR) e não reticulado (BN), microfibrilas de celulose (MFCs) e microfibrilas de celulose fosforiladas (MFCFs), com a finalidade de melhorar as propriedades de superfície, barreira ao vapor de água, a óleos e gases visando seu emprego em embalagens. A reticulação do látex de borracha natural foi efetiva, conforme mostrado pelos espectros FTIR. Todos os tratamentos testados diminuíram a porosidade da superfície do papel cartão, principalmente os tratamentos com adição de MFCs/MFCFs devido ao preenchimento dos espaços vazios. Além disso, todas as formulações testadas apresentaram resistência máxima à permeação de óleos (kit óleo 12), influenciados pela natureza hidrofóbica do látex. Os valores de PVA observados para BN/MFCFs ( $46,97 \pm 0,74$  g.mm/dia.m<sup>2</sup>.kPa) e BNR/MFCFs ( $47,89 \pm 0,18$  g.mm/dia.m<sup>2</sup>.kPa) foram reduzidos em 43% e 42% em relação ao controle, respectivamente, o que demonstrou o efeito hidrofóbico gerado pela fosforilação das MFCs. O ângulo de contato dos papéis recobertos apresentou caráter hidrofóbico ( $99,4 \pm 1,7^\circ$ ). A molhabilidade obtida para os tratamentos com adição de MFCs/MFCFs obtiveram menores valores de espalhamento da água ( $0,014 \pm 0,002^\circ\text{s}^{-1}$ ), com exceção do tratamento BN/MFCFs ( $0,103 \pm 0,023^\circ\text{s}^{-1}$ ). A reticulação do látex foi importante para reduzir a sua pegajosidade, aprimorar e homogeneizar o espalhamento da suspensão e melhorar a miscibilidade das MFCFs, resultando em papéis com melhores propriedades de barreira e de superfície.

#### AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001. Os autores também agradecem à FAPEMIG, CNPq, e Klabin S.A, Brasil. Adicionalmente, agradecemos o apoio da Universidade Federal de Lavras (UFLA / Brasil), em especial ao Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultraestrutural da Universidade Federal de Lavras pelo fornecimento de equipamentos e suporte técnico envolvendo as análises de MEV.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Papel e cartão – **ABNT. NBR NM- ISO 535** – Determinação da capacidade de absorção de água – Método de Cobb, 1999.

ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Soluções aquosas – **ABNT. NBR 7353** - Determinação do pH com eletrodos de vidro, 2014. 8p.

ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Adesivos - **ABNT. NBR 9277** - Determinação da viscosidade, 2014.

ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Adesivos – **ABNT. NBR 8877** - Determinação do teor de sólidos, 2015.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D646 – 96** - Standard Test Method for Grammage of Paper and Paperboard (Mass Per United Area) Philadelphia, 1996. 5 p.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D645/D645M** - Standard Test Method for Thickness of Paper and Paperboard. Philadelphia, 2007. 3 p.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D7334-08**. Standard Practice for Surface Wettability of Coatings, Substrates and Pigments by Advancing Contact Angle Measurement: ASTM International, West Conshohocken, 2013.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E96/E96M - 16**. Standard test methods for water vapor transmission of materials: ASTM International, West Conshohocken, 2016.

BOTTIER, C. Biochemical composition of Hevea brasiliensis latex: A focus on the protein, lipid, carbohydrate and mineral contents. **In: Advances in Botanical Research. Academic Press**, v. 93, p. 201-237, 2020.

CHOWDHURY, S. et al. Poly (Vinyl) alcohol crosslinked composite packaging film containing gold nanoparticles on shelf life extension of banana. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 24, p. 100463, 2020.

CRUZ, T. M. et al. Hybrid films from plant and bacterial nanocellulose: mechanical and barrier properties. **Nordic Pulp & Paper Research Journal**, 2022.

DAS, P.; TIWARI, P. Valorization of packaging plastic waste by slow pyrolysis. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 128, p. 69-77, 2018.

DIAS, M. C. et al. Influence of hemicellulose content of Eucalyptus and Pinus fibers on the grinding process for obtaining cellulose micro/nanofibrils. **Holzforschung**, v. 73, n. 11, p. 1035-1046, 2019.

FEIN, K.; BOUSFIELD, D. W.; GRAMLICH, W. M. Thiol-norbornene reactions to improve natural rubber dispersion in cellulose nanofiber coatings. **Carbohydrate Polymers**, v. 250, p. 117001, 2020.

GHANADPOUR, M. et al. Phosphorylated cellulose nanofibrils: a renewable nanomaterial for the preparation of intrinsically flame-retardant materials. **Biomacromolecules**, v. 16, p. 3399–3410, 2015.

GAZAL, U. et al. Rubber-Based Nanocomposites and Significance of Ionic Liquids in Packaging Applications. **Bionanocomposites for Packaging Applications**, p. 227-242, 2018.

GUIMARÃES JR, M. et al. Preparation of Cellulose Nanofibrils from Bamboo Pulp by Mechanical Defibrillation for Their Applications in Biodegradable Composites. **Nanoscience and Nanotechnology**, v. 15, p. 1–18, 2015.

HASHIM, D. M. et al. Potential use of Fourier transform infrared spectroscopy for differentiation of bovine and porcine gelatins. **Food chemistry**, v. 118, n. 3, p. 856-860, 2010.

JIN, K. et al. Nanofibrillated cellulose as coating agent for food packaging paper. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 168, p. 331-338, 2021.

KALKORNSURAPRANEE, E. A Review of Low-temperature Cured Natural Rubber Latex using Glutaraldehyde as Curing Agent. **Science and Innovation of Advanced Materials (SIAM)**, v. 1, n. 1, p. 64002-64002, 2021.

LIU, X. et al. A simple superhydrophobic/superhydrophilic Janus-paper with enhanced biocompatibility by PDMS and candle soot coating for actuator. **Chemical Engineering Journal**, v. 406, p. 126532, 2021.

MARTINS, C. C. N. et al. Optimizing cellulose microfibrillation with NaOH pretreatments for unbleached Eucalyptus pulp. **Cellulose**, p. 11519-11531, 2021.

MASŁOWSKI, M.; MIEDZIANOWSKA, J.; STRZELEC, K. Natural rubber biocomposites containing corn, barley and wheat straw. **Polymer Testing**, v. 63, p. 84-91, 2017.

MATOS, L. C. et al. Incorporation of nanomaterials and emulsion of waxes in the development of multilayer papers. **Scientia Forestalis**, n. 122, p. 177-191, 2019.

NI, S. et al. Laccase-catalyzed chitosan-monophenol copolymer as a coating on paper enhances its hydrophobicity and strength. **Progress in Organic Coatings**, v. 151, p. 106026, 2021.

PICCHIO, M. L. et al. Casein films crosslinked by tannic acid for food packaging applications. **Food Hydrocolloids**, v. 84, p. 424-434, 2018.

- PROMSUNG, R. et al. Effects of protein contents in different natural rubber latex forms on the properties of natural rubber vulcanized with glutaraldehyde. **Express Polymer Letters**, v. 15, n. 4, p. 308-318, 2021.
- ROL, F. et al. Cellulose phosphorylation comparison and analysis of phosphate position on cellulose fibers. **Carbohydrate polymers**, v. 229, p. 115294, 2020.
- SAMYN, P.; DRIESSEN, F.; STANSSENS, D. Natural Rubber Composites for Paper Coating Applications. In: **Materials Proceedings**. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 2, p. 29, 2020.
- SCATOLINO, M. V. et al. Tannin-stabilized silver nanoparticles and citric acid added associated to cellulose nanofibrils: effect on film antimicrobial properties. **SN Applied Sciences**, v. 1, n. 10, p. 1243, 2019.
- SHI, Y. et al. Phosphorylation of Kraft fibers with phosphate esters. **Carbohydrate polymers**, v. 106, p. 121-127, 2014.
- SOUZA, A. C. et al. Cassava starch composite films incorporated with cinnamon essential oil: antimicrobial activity, microstructure, mechanical and barrier properties. **LWT - Food Science and Technology**, v. 54, n. 2, p. 346–352, 2013.
- SPIESER, H. et al. Cellulose nanofibrils and silver nanowires active coatings for the development of antibacterial packaging surfaces. **Carbohydrate Polymers**, v. 240, p. 116305, 2020.
- TANPICHAI, S. et al. Mechanical and antibacterial properties of the chitosan coated cellulose paper for packaging applications: Effects of molecular weight types and concentrations of chitosan. **International journal of biological macromolecules**, v. 155, p. 1510-1519, 2020.
- TAPPI, T. 559 pm-96 Grease resistance test for paper and paperboard. 1996.
- THONGNUANCHAN, B. et al. Glutaraldehyde as ambient temperature crosslinking agent of latex films from natural rubber grafted with poly (diacetone acrylamide). **Journal of Polymers and the Environment**, v. 26, n. 7, p. 3069-3085, 2018.
- TYAGI, Preeti et al. Advances in barrier coatings and film technologies for achieving sustainable packaging of food products—a review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 115, p. 461-485, 2021.
- TRAN, T. N. et al. Antibacterial activity of natural rubber based coatings containing a new guanidinium-monomer as active agent. **Progress in Organic Coatings**, v. 128, p. 196-209, 2019.
- VALDERRAMA, A. C. S. et al. Traceability of active compounds of essential oils in antimicrobial food packaging using a chemometric method by ATR-FTIR. **American Journal of Analytical Chemistry**, v. 8, n. 11, p. 726, 2017.

WANG, H.; EASTEAL, A. J.; EDMONDS, N. Pre-vulcanized natural rubber latex/modified lignin dispersion for water vapour barrier coatings on paperboard packaging. In: **Advanced Materials Research**. Trans Tech Publications Ltd, p. 93-96, 2008.

WANG, J. et al. Influence of surface roughness on contact angle hysteresis and spreading work. **Colloid and Polymer Science**, v. 298, p. 1107-1112, 2020.

WU, O.; HENRIKSSON, M.; LIU, X.; BERGLUND, L. A. A high strength nanocomposite based on microcrystalline cellulose and polyurethane. **Biomacromolecules**, v. 8, n. 12, p. 3687-3692, 2007.

YOOK, S. et al. Barrier coatings with various types of cellulose nanofibrils and their barrier properties. **Cellulose**, p. 1-15, 2020.

ZHAO, M. et al. Comparative characterization of phosphorylated wood holocelluloses and celluloses for nanocellulose production. **Cellulose**, p. 1-12, 2021.

## TERCEIRA PARTE – CONCLUSÕES FINAIS DA DISSERTAÇÃO

Este estudo teve por objetivo avaliar o efeito dos pré-tratamentos com fosforilação de polpas kraft de *Eucalyptus* sp. não branqueadas em relação à obtenção de microfibrilas de celulose (MFCs) (artigo 1) e, posterior estudo da aplicação das MFCs fosforiladas e látex de borracha natural reticulado no recobrimento de papéis para embalagens para melhoria das propriedades de barreira (artigo 2).

No artigo 1, observou-se que o tempo de aquecimento foi o principal parâmetro que influenciou a eficácia da fibrilação mecânica das fibras. As fibras pré-tratadas nas proporções de 1:1:1 com aquecimento de 60 min e 1:2:2 com aquecimento de 60 min foram facilmente fibriladas com menor consumo de energia. Além disso, esses mesmos pré-tratamentos renderam e individualizaram as microestruturas após a fibrilação mecânica. O tempo ideal para aquecimento em estufa das fibras pré-tratadas foi de 60 min, pois favoreceu a inserção de grupos fosfato e carboxílicos na superfície das fibras.

A proporção de reagentes utilizados em cada pré-tratamento influenciou a eficácia da fosforilação da fibra, principalmente em pré-tratamentos em que o tratamento térmico é muito curto (20 ou 40 min) para otimizar o processo de fosforilação. Neste caso, as fibras pré-tratadas nas proporções 1:2:2 apresentaram maior eficiência de fibrilação mecânica. Apesar da semelhança dos resultados obtidos pelos pré-tratamentos 1:1:1 60 e 1:2:2 60, 1:1:1 60 foi ideal para otimizar o processo de obtenção de MFCs devido ao menor teor de reagente utilizado, o que reduz os custos e é atraente para a expansão da produção em escala industrial.

Em relação ao recobrimento dos papéis para embalagens avaliado no artigo 2, observou-se que a reticulação do látex de borracha natural (BNR) foi efetiva, conforme mostrado pelos espectros FTIR. Todos os tratamentos testados diminuíram a porosidade da superfície do papel cartão, principalmente os tratamentos com adição de MFCs/MFCFs devido ao preenchimento dos espaços vazios. Além disso, todas as formulações testadas apresentaram resistência máxima à permeação de óleos (kit óleo 12), influenciados pela natureza hidrofóbica do látex. Os valores de PVA observados para BN/MFCFs e BNR/MFCFs foram reduzidos em 43% e 42% em relação ao controle, respectivamente, o que demonstrou o efeito hidrofóbico gerado pela fosforilação das MFCs.

O ângulo de contato dos papéis recobertos apresentou caráter hidrofóbico e, a molhabilidade obtida para os tratamentos com adição de MFCs/MFCFs obtiveram

menores valores de espalhamento da água, com exceção do tratamento BN/MFCFs. A reticulação do látex foi importante para reduzir a sua pegajosidade, aprimorar e homogeneizar o espalhamento da suspensão e melhorar a miscibilidade das MFCFs, resultando em papéis com melhores propriedades de barreira e de superfície.

Este trabalho demonstrou que os pré-tratamentos com fosforilação em fibras de *Eucalyptus* sp. não branqueadas podem ser utilizados para favorecer a obtenção de microfibrilas de celulose (MFCs) por meio de fibrilação mecânica, possibilitando a ampliação da produção em escala industrial. Estudos futuros podem ser realizados para investigar novos tempos de aquecimento térmico e/ou concentrações de reagentes intermediários, com o objetivo de otimizar ainda mais o processo de fosforilação das fibras. Os papéis recobertos com látex de borracha natural (BNR) e microfibrilas de celulose fosforiladas (BNR/MFCFs) apresentaram resultados promissores, sendo uma alternativa futura para produção de embalagens ecologicamente corretas. Entretanto, novos testes aumentando a concentração do fotoiniciador ou, até mesmo, variando o tempo de cura UV, podem ser realizados para melhorar ainda mais as propriedades de superfície dos papéis recobertos com essa formulação.