

A MELHORIA DAS PROPRIEDADES DO PAPEL CARTÃO PELO TRATAMENTO DE SUA SUPERFÍCIE

*Tradução, resumo e adaptação do artigo de Caisa Andersson
“New Ways to Enhance Functionality of Paperboard by Surface Treatment- a Review” por
Anna Lúcia Mourad*

O aumento da funcionalidade do papel cartão vem sendo realizado há várias décadas pela laminação com materiais plásticos de baixo custo. Dentre estes, o polietileno (PE), destaca-se como principal plástico, seguido pelo álcool etil vinílico (EVOH) e o polietileno tereftalato (PET). Posteriormente, dispersões de polímeros sintéticos também foram introduzidas. Atualmente, devido ao aumento das pressões ambientais, esforços têm sido realizados no sentido de substituir matérias-primas fósseis por alternativas com melhores perfis ambientais como o uso de matérias-primas de fontes renováveis, biodegradáveis ou recicláveis. Utilizando dados do artigo da autora Caisa Anderson, faz-se em seguida uma revisão dos métodos utilizados para aumento da funcionalidade das fibras celulósicas através de tratamento superficial.

Dispersões de polímeros sintéticos

Vários tipos de dispersões poliméricas têm sido comercializados por empresas como a Clariant, Ciba Specialty Chemicals, Dow Chemical Company e a EKA Polymer látex. Estas dispersões podem ser aplicadas tanto em linha como fora da linha de produção. São dispersões aplicadas em papelão ondulado, sacos, cartuchos para produtos congelados e aquecidos, envoltórios para papel reprográfico, embalagens eletrônicas e papel de parede. Os látexes mais comuns consistem de polímeros ou copolímeros de estireno, butadieno, acrilatos, vinil acetato e poliolefinas dispersos em água para gerar pequenas partículas com diâmetro entre 50 a 300 nanômetros. Para oferecer propriedades de barreira à água utilizam-se em geral coberturas acima de 10 g/m², muitas vezes aplicadas em duas camadas para evitar a formação de microfuros.

Resistência à gordura é um requisito de embalagens para produtos alimentícios gordurosos. As refeições prontas exigem produtos que possam estar em contato direto com os alimentos que são aquecidos juntamente no forno microondas. Os acrilatos fornecem boa hidrofobicidade e boa resistência a gorduras, enquanto os copolímeros de estireno-butadieno têm propriedade de barreira intermediária.

Embora apresentem boas propriedades, estes revestimentos ainda não são de larga aplicação, devido principalmente ao alto custo de produção e posterior processamento (secagem). Vários dos filmes utilizados têm baixa flexibilidade, o que dificulta seu uso em regiões vincadas. São revestimentos facilmente recicláveis, pois estes se quebram nos processos de desagregação e são parcialmente reincorporados à massa de fibras. A seguir faz-se uma revisão das principais classes de revestimentos que têm sido utilizados para conferir propriedades adicionais aos materiais celulósicos.

Polivinil álcool e derivados (PVOH)

O PVOH é um polímero sintético que gera filmes homogêneos em função principalmente do seu caráter hidrofílico. Esta mesma característica o impede de ser uma boa barreira ao vapor de água, mas é praticamente impermeável a gases como o O₂, N₂ e CO₂, resistente a óleos, gorduras e solventes orgânicos. O PVOH é preparado a partir da polimerização do acetato de vinila que resulta no poliacetatodevinila, numa primeira etapa. A subsequente hidrólise deste com NaOH gera o PVOH. O grau de hidrólise pode ser controlado para ajustar as propriedades de solubilidade em água e adesivas. O alto grau de hidrólise aumenta a cristalinidade, tornando o polímero 100% hidrolisado menos solúvel em água.

Os grupamentos hidroxilas formam boas ligações hidrogênio com vários tipos de superfícies, o que resulta em boas características de adesão.

O uso de PVOH na indústria de papel é bastante antigo. Recentemente, novos produtos modificados têm sido disponibilizados no mercado. Modificações com introdução de grupos etilenos melhoram a barreira à água e ao oxigênio. Outra modificação encontrada é a incorporação de grupos silanol, que formam ligações cruzadas com materiais inorgânicos como a alumina presente na superfície do papel, induzindo a formação de gel na superfície, com boas características de barreira contra óleo e melhor barreira à água que o PVOH tradicional. Na reciclagem, o PVOH pode ser rapidamente degradado no efluente através de oxidação enzimática.

Poliésteres a partir do PET reciclado

O PET é produzido através da reação de condensação do ácido tereftálico e do etileno glicol. Os filmes de PET têm boa resistência a óleos e diversos solventes. As embalagens de PET pós-consumo podem ser recicladas para gerar novos materiais poliméricos com propriedades de barreira. Resinas hidrossolúveis obtidas a partir de PET reciclado têm sido desenvolvidas pela empresa EvCo Research LLC. Através de polimerização de condensação dos plásticos reciclados, a cadeia de poliéster é formada a qual pode ser posteriormente modificada para gerar produtos com repelência a água e óleo. Resinas com 30 a 70% de cadeias lineares ou ramificadas de poliéster são obtidas através da reação do PET reciclado com compostos hidroxil-funcionalizados como o mono, di, ou tri-etilenoglicol ou glicerina, numa faixa entre 5 e 40% em peso, o que confere a funcionalidade hidrofílica. Grupos iônicos são introduzidos na cadeia do poliéster para fornecer dispersibilidade em água, como ácidos carboxílicos, em faixas de 1 a 20%. Grupos alifáticos de cadeia linear ou ramificada com 6 a 24 átomos de carbono são também introduzidos em faixas de 10 a 60% em peso, para aumentar a hidrofobicidade. Quando filmes destes tipos são secos, as partes hidrofóbicas orientam-se de forma que a superfície do papel cartão torna-se repelente à água, em concentrações bem inferiores às resinas tradicionais. Estes tipos de materiais sintéticos são derivados de materiais de baixíssimo custo e toxicidade. A Dupont também desenvolveu um material baseado em PET, o Biomax, que é um poliéster biodegradável que pode ser usado como revestimento de embalagens cartonadas, placas, copos etc., mas também como filmes, placas termoformáveis e produtos injetados ou soprados em moldes. A modificação do PET envolve a incorporação de monômeros alifáticos, que enfraquecem o polímero, tornando-o suscetível a degradação por hidrólise. Papéis e cartões revestidos com estas resinas de PET modificadas são recicláveis e repolpáveis, pois estas podem ser removidas por lavagem alcalina. Várias destas resinas têm aprovação para uso em contato direto com alimentos pelo FDA.

Derivados de amido

Os grupos hidroxila das unidades de glucose do amido podem ser substituídos formando diferentes tipos de éteres e ésteres. O número de grupos substituintes afeta as propriedades dos derivados do amido e é medido pelo grau de substituição (*degree of substitution*, DS). O valor máximo teórico é 3, que é igual ao número máximo de grupos -OH de cada unidade de glucose. A oxidação do amido diminui o tamanho da cadeia e reduz a viscosidade das soluções. A incorporação de grupos hidropropil abaixa a temperatura de gelatinização, melhorando a estabilidade à baixa temperatura, a estabilidade da viscosidade da dispersão e a flexibilidade dos filmes resultantes. Os amidos hidroxipropilados formam bons filmes, com alta resistência adesiva e poder colante. Alguns filmes também têm baixa permeabilidade ao oxigênio. Filmes de amido são sensíveis à umidade devido ao seu caráter hidrofílico e, portanto, não fornecem uma boa barreira ao vapor de água, mas melhoram a barreira a óleos. Devido à cristalinidade os filmes de amido facilitam a permeação de gases. O amido natural e seus derivados são materiais biodegradáveis.

Derivados de celulose

Hidroxipropilcelulose (HPC) é um derivado de celulose, um éter de celulose não iônica formada pela reação catalisada por base entre a celulose e o óxido de propileno. HPC tem a tendência de formar fases ordenadas anisotrópicas (*Liquid Crystalline Phases* - LCPs). Como o HPC contém grupos hidroxilas, é extremamente difícil secá-lo completamente e esta água residual fortemente ligada pode afetar as características mecânicas dos filmes. Formam filmes flexíveis, transparentes, sem odor ou sabor, biodegradáveis, comestíveis e termoplásticos. Possuem resistência mecânica moderada e fornecem barreiras moderadas à umidade e oxigênio e boas barreiras a óleos e gorduras. Sintéticos LCPs como o Vectra (Ticona/Celanese corp.) fornecem boas barreiras tanto para gases como para vapor de água, mesmo em camadas bem finas. O seu uso ainda não é de larga escala devido ao seu alto custo.

Xilana

A xilana é um dos biopolímeros mais abundantes devido a ser um dos maiores constituintes da madeira e das plantas. Novos biomateriais têm sido desenvolvidos a partir de soluções aquosas da glucuronoxilana com sorbitol, produzindo-se filmes com permeabilidade ao oxigênio comparáveis ao polivinil álcool (PVOH) e copolímero de etileno vinil álcool (EVOH). Revestimentos a partir de xilanas têm sido comercializados sob o nome comercial de Xylophane.

Quitosana

A quitosana é um polissacarídeo derivado da quitina, agindo como componente de suporte de carga nas conchas de moluscos. A quitina é o segundo maior polissacarídeo natural depois da celulose e é extraída dos resíduos da indústria de crustáceos. A quitosana forma bons filmes transparentes, flexíveis e semicristalinos com baixa permeabilidade ao oxigênio. Devido ao seu caráter catiônico, liga-se fortemente às fibras aniônicas da celulose. A quitosana é naturalmente bactericida e fungicida, o que a torna atrativa para o uso em revestimentos de papel e cartão de uso médico e alimentício.

Alginato

Alginatos são sais do polissacarídeo alginico ácido, presente naturalmente em algas marrons. Como todos os outros polissacarídeos naturais, os alginatos não são boa barreira à umidade, mas geram revestimentos com baixa permeabilidade ao oxigênio e alta barreira a óleos e gorduras. Entretanto, cartões recobertos com alginatos ou compósitos de alginatos e montmorolonitas apresentam maior absorção de água que os não revestidos.

Ácido poliláctico - PLA

Ácido láctico é produzido pela fermentação de carboidratos naturais como resíduos agrícolas ou industriais dos processamentos de milho ou trigo. O PLA é um polímero termoplástico biodegradável produzido sinteticamente pela polimerização dos monômeros de ácido láctico. PLA pode ser usado em copos e recipientes de papel e cartão. É aplicado geralmente através de revestimento por extrusão, embora revestimento pela aplicação de solução também seja possível. A sua principal desvantagem é sua insolubilidade em água. PLA fornece barreira moderada a umidade, mas muito pequena a oxigênio. A reciclagem do PLA é facilmente realizada uma vez que o mesmo é facilmente hidrolisado em água. O maior fabricante é a Cargill Dow que o comercializa sob a marca NatureWorks PLA. Seu uso como revestimento é limitado pela sua fragilidade à quebra. A Dupont desenvolveu um aditivo Biomax Strong, que em baixos níveis de adição confere a resistência necessária ao material, que ainda permanece compostável. Cartões revestidos com PLA biodegradam sob compostagem.

Polihidroxialcanoatos - PHAs

PHAs são biopolímeros produzidos por micro-organismos para reserva de energia ou carbono. Exemplos são o polihidroxibutirato (PHB) e copolímeros de hidroxibutirato (HB) e hidroxivaleratos (HV). Os polímeros são insolúveis em água. PHB forma filmes altamente cristalinos, e por isso, rígidos e quebradiços, enquanto filmes a partir dos copolímeros contendo longas cadeias alquil resultam em filmes com excelente rigidez e resistência. São comercializados sob a marca Biopol da Metabolix Inc. PHAs formam filmes com excelentes propriedades de revestimento, resistentes a água, devido a sua hidrofobicidade. Cartões recobertos com PHB têm sido utilizados para refeições prontas, enquanto cartões recobertos com poli(hidroxibutirato-covalerato)-(PHB/V) ou PLA têm sido usados para produtos secos, lácticos e bebidas. Papéis recobertos com PHB e PHB/V biodegradam facilmente sob hidrólise.

Além dos biopolímeros aqui apresentados muitos outros têm sido desenvolvidos como os polissacarídeos (carragena), proteínas vegetais (soja, batata), proteínas animais (caseína, colágeno, gelatina e queratina), policaprolactona, zeína, glúten de trigo, soro do leite etc. A limitação no uso destes biopolímeros deve-se a sua natureza hidrofílica.

Ceras

O revestimento com ceras aumenta a hidrofobicidade dos substratos de papel e cartão. As ceras penetram na estrutura da fibra formando uma superfície brilhante após resfriamento. Cartões tratados com ceras são utilizados para alimentos congelados, sorvetes e confeitos. Recentemente a introdução de ceras como a de carnaúba e de abelha tem despertado interesse. Ceras podem ser aplicadas em finas camadas para tornar as superfícies mais resistentes à água. A principal desvantagem das ceras é a dificuldade de sua separação no processo de reciclagem.

Cargas de reforço

Cargas podem ser adicionadas ao polímero de barreira para reduzir o preço do revestimento, aumentar a opacidade ou para reforço mecânico. Sua adição pode aumentar ou reduzir as propriedades de barreira. Dispersões de polímeros são facilmente compatíveis com pigmentos como argila, talco, carbonato de cálcio ou dióxido de titânio. As propriedades de barreira são melhoradas devido ao aumento do comprimento do caminho de difusão que o permeante deve percorrer. A adição de talco e argila em látex de estireno-butadieno aumenta significativamente a barreira à umidade.

Nanopartículas

A nanotecnologia é um dos campos de pesquisa que mais cresce atualmente. O conceito de se utilizar materiais para aumentar a funcionalidade de papel e cartão engloba um grande campo de aplicações como melhoria de propriedades ópticas, de abrasão, de barreira e mecânicas.

A maioria das propriedades das nanopartículas deve-se em função do seu pequeno tamanho, que aumenta a área superficial em função do grande número de partículas por unidade de volume. Nanoaditivos têm ao menos uma dimensão em escala nanométrica. Nanoaditivos bidimensionais podem ser fibras longas ou curtas de origem celulósica. Nanoaditivos tridimensionais são nanopartículas nanoestruturadas ou materiais com porosidade nanométrica. Os aditivos são dispersos em uma matriz polimérica para dar um material compósito. Nanopartículas têm geralmente um tamanho menor que 100 nm (0,0001mm) podendo ser inorgânicas (silicatos, óxidos metálicos) ou orgânicas (polímeros, tintas). Exemplos de materiais nanoporosos são as zeólitas e os géis.

Fibrilas de celulose para reforço mecânico de polímeros e biopolímeros têm sido obtidas de açúcar de beterraba, batata, palha de trigo, embora a madeira forneça um material mais apropriado para a extração de fibrilas de celulose devido à sua grande disponibilidade e baixo custo. Pesquisadores têm demonstrado que a adição de celulose com diâmetro abaixo de 100nm aumentou a resistência à tração de filmes de polivinil álcool (PVOH) e hidroxipropilcelulose (HPC) em cinco vezes. O uso de fibras naturais como os nanoaditivos aumentam tanto a flexibilidade quanto a biodegradabilidade de materiais. A dificuldade reside na sua dispersão e nas características hidrofílicas das fibras.

Montmorilonita é uma argila natural abundante com uma estrutura estratificada de aluminossilicato que é utilizada para a produção de nanocompósitos devido à sua grande área superficial e razão de aspecto (razão entre o diâmetro da superfície e a espessura).

A montmorilonita é hidrofílica, mas pode tornar-se organofílica pela troca dos cátions de sódio (Na⁺) nas galerias da argila por cátions orgânicos como os tensoativos alquilamônio. Estas propriedades a tornam efetivas para a melhoria de barreira, mesmo em baixas concentrações, menores que 5% em peso. O uso de nanopartículas para revestimentos de papel e cartão é vantajoso, pois reduz a quantidade da aplicação necessária para o nível de barreira desejado. As empresas Southern Clay Products e Nanocor estão entre os maiores fornecedores de argilas montmorilonitas para aplicações de nanocompósitos.

Revestimentos superficiais de fina camada

Propriedades de barreira à água e oxigênio têm sido melhoradas pela aplicação de finas camadas como vidro de SiO_x por deposição de plasma. Estas camadas são transparentes, resistentes à água e fornecem barreiras comparáveis a metalização. Os problemas decorrentes da baixa resistência mecânica são minimizados por aplicação de vernizes ou laminação. Têm sido comercializadas sob o nome comercial de Ormocer. Estes compósitos funcionais combinam dureza de uma rede inorgânica e flexibilidade através de ligação orgânica cruzada. Reduções significativas na permeabilidade ao vapor de água e oxigênio têm sido alcançadas pela aplicação de Ormocer em cartão pré-revestido com amido hidroxipropilado.

A utilização de biopolímeros é fortemente recomendada pela autora Caisa Andersson para agregação de novas funcionalidades ao papel cartão. Além dos desafios tecnológicos para se alcançar as propriedades desejadas, processabilidade e disponibilidade de matérias-primas, a maior dificuldade ainda é o custo para utilização em larga escala destes materiais. A substituição de uma ou mais camadas de filmes plásticos e alumínio por biomateriais pode trazer melhorias no desempenho ambiental das embalagens dos materiais celulósicos revestidos.

Referências bibliográficas

1. Andersson, Caisa. New Ways to Enhance Functionality of Paperboard by Surface Treatment” – a Review. *Packag. Technol. Sci.* 2008; 21(6):339-373.