



**ANDRÉ TETSUO SHASHIKI**

**EMULSÃO A BASE DE CERAS VEGETAIS E  
NANOFIBRILAS DE CELULOSE PARA REVESTIMENTO DE  
PAPEL CARTÃO**

**LAVRAS - MG  
2023**

**ANDRÉ TETSUO SHASHIKI**

**EMULSÃO A BASE DE CERAS VEGETAIS E NANOFIBRILAS DE CELULOSE  
PARA REVESTIMENTO 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, para a obtenção do título de Mestre.

**Orientador**

Dr. Gustavo Henrique Denzin Tonoli

**Co-orientador**

Dr. João Moreira Neto

**Co-orientador**

Dr. Adriano Reis Prazeres Mascarenhas

**LAVRAS - MG  
2023**

**ANDRÉ TETSUO SHASHIKI**

**EMULSÃO A BASE DE CERAS VEGETAIS E NANOFIBRILAS DE CELULOSE  
PARA REVESTIMENTO DE PAPEL CARTÃO**

**EMULSION BASED ON VEGETABLE WAXES AND CELLULOSE NANOFIBRILS  
FOR COATING CARDBOARD PAPER**

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

APROVADA em 07 de Julho de 2023

Dr. Gustavo Henrique Denzin Tonoli - UFLA

Dr. João Moreira Neto - UFLA

Dr. Joabel Raabe - UEMASUL

Dra. Maressa Carvalho Mendonça - Klabin

Dr. Rafael Carvalho do Lago - Klabin

**Orientador**

Dr. Gustavo Henrique Denzin Tonoli

**LAVRAS - MG  
2023**

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

Shashiki, André Tetsuo.

Emulsão a base de ceras vegetais e nanofibrilas de celulose  
para revestimento de papel cartão / André Tetsuo Shashiki. - 2023.  
50 p. : il.

Orientador(a): Gustavo Henrique Denzin Tonoli.

Coorientador(a): João Moreira Neto, Adriano Reis Prazeres  
Mascarenhas.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de  
Lavras, 2023.

Bibliografia.

1. Recobrimento. 2. fontes renováveis. 3. biopolímeros. I.  
Tonoli, Gustavo Henrique Denzin. II. Neto, João Moreira. III.  
Mascarenhas, Adriano Reis Prazeres. IV. Título.

## **Agradecimentos**

Agradeço, primeiramente, a minha mãe Geni por ter me oferecido a melhor educação possível e amor do mundo. Agradeço aos meus sogros, Antônio e Rosângela. Dedico à minha companheira Evelize, por todo amor, força e companheirismo durante todos esses anos. Aos amigos que a pós-graduação me proporcionou. Aos meus amados Zeca e Chitara, que são fontes de amor e companheirismo irrestrito. Ao meu comitê de orientação, Gustavo Tonoli, João Moreira Neto e Adriano Mascarenhas, pela confiança, conhecimentos compartilhados, incentivo e dedicação. Aos professores e servidores do PPGCTM pelos conhecimentos compartilhados e dedicação à profissão. Aos membros das bancas de defesa de projeto, qualificação e tese por todas as colaborações enriquecedoras. À Universidade Federal de Lavras (UFLA), ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira (PPGCTM), ao laboratório de química da UFLA representado pelo professor Mário Guerreiro, ao laboratório de microscopia e análise ultraestrutural da UFLA representado pelo professor Eduardo Alves à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG). Enfim, meu muito obrigada a todos que diretamente ou indiretamente fizeram e fazem parte da minha trajetória.

## Resumo

O papel cartão é valorizado por sua maleabilidade, resistência mecânica, baixo custo e leveza, além de ser biodegradável devido à sua composição de fibras de celulose. No entanto, apresenta limitações em termos de resistência à água, graxa e gases, o que pode comprometer sua eficiência como material de embalagem. Nesse contexto, a aplicação de emulsões de blend de cera de coco e nanofibrilas de celulose surge como uma solução inovadora para melhorar as propriedades de barreira do papel cartão e atuar na possibilidade de substituições dos materiais convencional de barreira. A cera de coco é um material natural e renovável, amplamente disponível e com características hidrofóbicas. As nanofibrilas de celulose, por sua vez, são estruturas finas e flexíveis derivadas da celulose, que conferem ao papel cartão propriedades mecânicas aprimoradas e uma superfície mais uniforme. Este trabalho focou na aplicação dessas emulsões de blend de cera de coco e nanofibrilas de celulose por meio de processos de revestimento, utilizando equipamento adequado para garantir uma distribuição uniforme do revestimento sobre a superfície do papel cartão. A secagem dos papéis foi realizada utilizando luz ultravioleta (UV) em diferentes velocidades e também foram produzidos papéis com diferentes gramaturas a fim de avaliar o efeito desses parâmetros na qualidade das propriedades de barreira. O revestimento foi caracterizado quanto a espessura, gramatura, molhabilidade, COBB, permeabilidade ao vapor de água, resistência à graxa e energia de superfície. Além disso, essa abordagem contribui para a redução do uso de materiais plásticos não biodegradáveis na indústria de embalagens, reduzindo o impacto ambiental negativo. Com os avanços contínuos na pesquisa e desenvolvimento desses revestimentos, espera-se que eles se tornem cada vez mais eficientes e amplamente adotados como uma alternativa aos revestimentos de fontes petrolíferas.

**Palavras-chave:** Recobrimento. Fontes renováveis. Biopolímeros

## **Abstract**

Cardboard is valued for its malleability, mechanical strength, low cost, and lightweight, in addition to being biodegradable due to its composition of cellulose fibers. However, cardboard has limitations in terms of water, grease, and gas resistance, which can compromise its effectiveness as a packaging material. In this context, the application of coconut wax blend emulsions and cellulose nanofibrils emerges as an innovative solution to improve the barrier properties of cardboard and potentially replace conventional barrier materials. Coconut wax is a natural and renewable material that is widely available and possesses hydrophobic characteristics. Cellulose nanofibrils, on the other hand, are thin and flexible structures derived from cellulose, which enhance the mechanical properties of cardboard and create a more uniform surface. This study focused on applying these coconut wax blend emulsions and cellulose nanofibrils through coating processes, using suitable equipment to ensure a uniform distribution of the coating on the cardboard surface. The drying of the papers was carried out using ultraviolet (UV) light at different speeds, and papers with different grammages were also produced to evaluate the effect of these parameters on the quality of the barrier properties. The coating was characterized in terms of thickness, grammage, wettability, COBB (Cobb sizing test), water vapor permeability, grease resistance, and surface energy. Furthermore, this approach contributes to reducing the use of non-biodegradable plastic materials in the packaging industry, thereby reducing negative environmental impact. With ongoing research and development advancements in these coatings, it is expected that they will become increasingly efficient and widely adopted as an alternative to petroleum-based coatings.

**Keywords:** Coating. Renewable sources. Biopolymers.

## Lista de ilustrações

Artigo	
Figura 1 imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura.....	33
Figura 2 imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura.....	34
Figura 3 Absorção de água (número de Cobb) dos papéis.....	35
Figura 4 Valores obtidos para a TPVA.....	37
Figura 5 Valores obtidos para a PVA.....	38
Figura 6 Valores para a permeabilidade ao oxigênio dos papéis revestido.....	39
Figura 7 Valores para o ângulo de contato.....	41
Figura 8 Valores para a molhabilidade.....	41
Figura 9 Valores para a energia livre de superfície.....	42
Figura 10 Valores para Kit óleo das amostras .....	44

## Lista de tabelas

Artigo

**Tabela 1:** Valores de gramaturas e espessuras.....32

## Sumário

<b>PRIMEIRA PARTE- REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	10
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	10
<b>2 CONTEÚDO DA DISSERTAÇÃO</b> .....	11
<b>3. REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	12
3.1 Celulose .....	12
3.2 Nanocelulose.....	13
3.3 Papel.....	14
3.4 Biopolímeros.....	15
3.5 Ceras .....	15
3.6 Revestimentos em emulsões .....	16
3.7 Cura UV .....	17
<b>4 CONSIDERAÇÕES FINAIS SOBRE O REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	19
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	20
<b>SEGUNDA PARTE</b> .....	24
<b>ARTIGO: EMULSÃO A BASE DE CERAS VEGETAIS E NANOFIBRILAS DE CELULOSE PARA REVESTIMENTO DE PAPEL CARTÃO</b> .....	24
<b>5 CONCLUSÕES DA DISSERTAÇÃO</b> .....	50

## **PRIMEIRA PARTE- REFERENCIAL TEÓRICO**

Os tópicos seguintes constituem os principais temas abordados para execução e entendimento do presente trabalho.

### **1 INTRODUÇÃO**

Diante da crescente preocupação com a sustentabilidade, as demandas pela substituição de fontes não renováveis (principalmente de petróleo) por fontes renováveis, faz com que os fabricantes se concentrem em soluções de embalagens ecologicamente corretas (ROBERTSON, 2012). Esta pressão mercadológica impulsiona o desenvolvimento de novos materiais como por exemplo os biopolímeros como amido, celulose, proteínas, lipídios e quitina/quitosana (CUTTER, 2006).

O papel é um dos materiais biodegradáveis mais utilizados em embalagens, mas, devido ao seu baixo custo, biodegradabilidade, boa resistência, luz, peso e reciclabilidade. No entanto, a hidrofiliabilidade e a porosidade limitam suas aplicações de embalagem (RASTOGI e SAMYN, 2015). Cadeias de celulose estão ligadas por ligações de hidrogênio, que afetam diretamente as propriedades físico-químicas como solubilidade e cristalinidade e as propriedades mecânicas do papel (KONDO et al., 2008). As pontes de hidrogênio favorecem a absorção e transporte de moléculas de água, gases e óleos através da rede de celulose, resultando em fraca barreira.

Além disso, a adsorção de água causa inchaço das fibras, danificando a forma do material e reduzindo as propriedades mecânicas, o que não é desejável para aplicações em embalagem (RASTOGI e SAMYN, 2015). Portanto, apesar das vantagens versáteis do papel, ainda é importante melhorar suas propriedades mecânicas; absorção de água; e barreira ao gás, umidade e gordura (REIS et al., 2011).

As propriedades de um papel dependem de sua aplicação; por exemplo, em alguns tipos de alimentos a embalagem exige alta permeabilidade de oxigênio ou mesmo baixa permeabilidade à água; por outro lado, papel para embalagem de batata frita precisa ser impermeável ao óleo. A barreira e as propriedades mecânicas do papel podem ser modificadas por revestimento usando um polímero não renovável; porém, isso transforma um material ecologicamente correto em um material mais poluente (TANG et al., 2012).

Por outro lado, os revestimentos de biopolímeros oferecem proteção ambiental, vantagens como biodegradabilidade, melhor reciclabilidade, não toxicidade, e biocompatibilidade, em comparação com polímeros sintéticos convencionais (TANG, KUMAR, ALAVI e SANDEEP, 2012). Portanto, revestir a superfície do papel com

biopolímeros renováveis é um método interessante para melhorar a barreira e a molhabilidade do papel como material de embalagem (KHALIDIA, BASTA, ALOUI, e EL-SAYED, 2014).

## **2 CONTEÚDO DA DISSERTAÇÃO**

A dissertação está subdividida em três partes. A primeira parte é composta de 3 seções, contemplando (I) introdução, (II) revisão de literatura, contendo os principais tópicos abordados neste trabalho, contribuindo para o melhor entendimento do artigo que será apresentado na segunda parte deste trabalho e (III) considerações finais sobre a revisão de literatura, em que serão expostos os principais pontos observados na mesma.

A segunda parte contém o artigo e a terceira parte contém as conclusões desta dissertação. O artigo aborda a elaboração de um recobrimento feito a base de blend de cera de coco e nanofibras de celulose e como a variação da gramatura dos revestimentos e a velocidade da passagem da luz UV durante a secagem afeta as propriedades de barreira dos recobrimentos obtidos.

Foram avaliados as espessuras, gramaturas e morfologia dos papéis cobertos, bem como a resistência a graxas, absorção de água, permeabilidade ao vapor de água, oxigênio, ângulo de contato, molhabilidade e energia livre de superfície. Este trabalho buscou contribuir com o desenvolvimento de um novo recobrimento feito através da emulsificação de nanofibras de celulose e blend de cera de coco com o intuito de se apresentar alternativas aos materiais de origem petrolífera.

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 Celulose

A celulose, sendo um polímero estrutural de plantas e bactérias, é o biopolímero renovável e biodegradável mais abundantemente encontrado na natureza (MUJTABA et al., 2017). Atualmente, as principais fontes para a produção comercial de celulose incluem: polpa de plantas/madeira (atualmente, 90-95% da polpa de celulose é produzida a partir de madeira) (LAFTAH e WAN ABDUL RAHMAN, 2016), sendo que a biomassa lignocelulósica proveniente de resíduos agrícolas tem chamando a atenção das pesquisas devido ao seu baixo valor inicial e fácil geração (BOUFI, 2017; MUJTABA et al., 2017; MUJTABA ET AL., 2018.).

Diferentes aplicações são possíveis utilizando-se a celulose, como biomedicina, cosméticos, agricultura, tintas, lamas de perfuração, materiais compostos, absorventes em produtos de higiene e embalagens de alimentos (mais comumente como camada de revestimento para cartões) (HABIBI et al., 2010). Esse interesse generalizado pode ser atribuído a diversas vantagens oferecidas pela celulose, como fácil disponibilidade a partir de recursos renováveis (madeira, algodão, biomassa lignocelulósica etc.), propriedades de barreira, alta área de superfície, resistência mecânica desejável, estrutura química ajustável, biocompatibilidade e biodegradabilidade (RODIONOVA et al., 2011; TAJEDDIN, 2014).

A celulose é aplicada em diferentes formas, ou seja, nanofibras de celulose (CNF), microfibrilas de celulose (CMF), celulose nanocristalina (NCC), nanofibrilas de celulose (CNW) e celulose microcristalina (MCC). MCC é composta por regiões cristalinas e amorfas que estão dispersas aleatoriamente ao longo das fibras. Nas regiões cristalinas do MCC, as cadeias poliméricas estão firmemente compactadas, enquanto as regiões amorfas são mais propensas a interações químicas e enzimáticas. MCC e NFC são produzidos por moagem mecânica ou homogeneização. NCC é uma forma cristalina de celulose em escala nanométrica, que é extraída por hidrólise enzimática ou ácida de biomassa. O NCC possui uma estrutura em forma de haste com um diâmetro na faixa de 1-100 nm e um comprimento na faixa de 10-100 nm.

Devido à fonte renovável e às propriedades químicas/físicas favoráveis, a celulose está entre os candidatos mais fortes para substituir os outros polímeros sintéticos à base de petróleo que são atualmente utilizados pelas indústrias de alimentos, biomedicina, cosméticos e tintas. Quando aplicada como material de revestimento em embalagens de papelão/papel, a celulose

pode melhorar significativamente as propriedades de barreira, reduzindo a migração de permeantes através da superfície da embalagem. A celulose tem sido aplicada sozinha e em conjunto com outros polímeros para aprimorar as propriedades de barreira (Mujtaba et al., 2022).

A aplicação de celulose nanofibrilada e microfibrilada em concentrações entre 1% e 3% pode aumentar significativamente a taxa de permeabilidade ao vapor de água (WVP) e a capacidade de retenção de água (WRV) de superfícies de papelão/papel. Além disso, o revestimento multicamada de nanofibras de celulose e CNFs esterificados pode contribuir significativamente para o aprimoramento da taxa de transmissão de oxigênio e do ângulo de contato com a água (MUJTABA et al., 2022).

### **3.2 Nanocelulose**

A redução das reservas de recursos fósseis não renováveis (petróleo, gás e carvão) reforça a cada ano que passa a importância do desenvolvimento de pesquisas sobre as tecnologias de transformação de fontes renováveis em bens de consumo biodegradáveis. Esses recursos incluem materiais vegetais renováveis, cujos produtos processados são usados nas indústrias química, farmacêutica e papel (ABITBOL et al., 2016; JUNG et al., 2015).

O principal componente das plantas é a celulose, que é o biopolímero renovável mais abundante na Terra. A celulose é usada para produzir o material de ponta - nanocelulose - que consiste em partículas nanométricas e possui propriedades únicas. A nanocelulose possui alta elasticidade, superfícies específicas, alta transparência, resistência química, biodegradabilidade, biocompatibilidade e baixo custo de produção em comparação com polímeros sintéticos (MAJOINEN et al., 2012; SZCZÊSNA-ANTCZAK et al., 2012).

A nanocelulose é produzida a partir da polpa de celulose por métodos mecânicos, químicos e fermentativos. Os métodos mecânicos baseiam-se na ação mecânica sobre as fibras de celulose para reduzi-las a nano dimensões (KLEMM et al., 2011). Os métodos químicos são baseados na clivagem de 1-4 ligações glicosídicas entre as unidades elementares de  $\beta$ -D-glucopiranosose das cadeias de celulose com remoção da parte amorfa e a formação de nanocelulose (SIRO e PLACKETT, 2010). Os métodos fermentativos são usados para fazer nanocelulose a partir de monossacarídeos através da biossíntese ou pela fermentação de fibras de celulose, que requerem tempo significativo e reagentes caros (AMEZCUA-ALLIERI et al., 2017).

### 3.3 Papel

O papel é amplamente utilizado em aplicações de embalagens e por ser composto de fibras de celulose é considerado um material biodegradável e reciclável, portanto seguro para o meio ambiente. O papel consiste em uma estrutura porosa de celulose composta por microfibrilas, que são compostas por moléculas de celulose de cadeia longa em um estado cristalino com regiões amorfas interrompendo regularmente a estrutura cristalina. (BANDYOPADTHAY et al., 2002).

A natureza hidrofílica da celulose, devido aos sítios OH na unidade básica da celulose ( $C_6H_{10}O_5$ ) e porosidade da rede de fibra, limita as propriedades de barreira ao vapor de água do papel. As embalagens de papel também absorvem facilmente a água do ambiente ou dos alimentos fazendo com que elas percam sua resistência mecânica. A migração de umidade pode ocorrer no papel por difusão de vapor de água através dos espaços vazios, bem como em condensado que se formam através das paredes celulares das fibras (BANDYOPADTHAY et al., 2002).

O papel também é um material de baixo custo, reciclável e mecanicamente estável. Além de barato, o papel possui algumas vantagens como sua boa flexibilidade, biodegradabilidade e peso leve (BLANCO et al., 2013). A polpa de madeira pura, de alto custo e longo tempo de recuperação da matéria-prima base, é utilizada principalmente para a produção de papel e papelão de alta qualidade. Os resíduos de papel são usados para produzir muitos tipos de papelão e alguns tipos de papel. Por exemplo, 85% do papelão ondulado é reaproveitado como matéria-prima fibrosa para a produção de papelão ou papel (MCCRACKEN e SADEGHIAN 2018).

O papelão ondulado é um conjunto de camadas planas de papelão separadas por uma leve camada de papelão ondulado (fluting). A demanda por papelão reciclado aumentou globalmente nos últimos anos, piorando a qualidade dos produtos acabados. Como consequência deste processo, as fibras em cada ciclo de reciclagem perdem sua capacidade de inchar na água, o que reduz a resistência do papelão (MCCRACKEN e SADEGHIAN 2018). Tudo isso contribui para uma extensa pesquisa sobre a substituição de materiais de reforço sintéticos por substâncias naturais, principalmente o uso de nanocelulose (JOHNSON et al., 2016).

Fibras de celulose nanométricas são consideradas candidatas promissoras para a produção de nanocompósitos, como materiais filtrantes, modificadores de reologia para alimentos e cosméticos e aditivos para melhorar as propriedades mecânicas de papel e papelão,

aplicando nanorevestimentos (CHATTOPADHYAY e PATEL, 2016) ou aplicando-os para a polpa (JASMANI e ADNAN, 2017). Fibras de celulose são tradicionalmente usadas para produzir papel para impressão e escrita, papelão para embalagem de uma ampla gama de categorias de alimentos, como alimentos secos, congelados ou líquidos e bebidas, e até mesmo alimentos frescos (ADEL et al., 2016).

### **3.4 Biopolímeros**

Devido às características anteriormente levantadas, o papel é comumente associado com outros materiais como plásticos e alumínio, devido a suas boas propriedades de barreira que quando combinadas com a rigidez do papel resulta em ótimos materiais para embalagens. Porém a adição de tais materiais a superfície do papel faz com que este perca a suas características de biodegradabilidade e reciclabilidade (KHWALDIA et al., 2010). Para contornar este problema criado pela utilização de materiais não biodegradáveis, diversos estudos vêm sendo realizados a fim de se obter alternativas aos materiais sintéticos utilizados atualmente.

Neste contexto, os biopolímeros renováveis têm sido o foco de muitas pesquisas nos últimos anos devido ao interesse em seu uso potencial como filmes e revestimentos comestíveis e biodegradáveis. As propriedades, tecnologia, funcionalidades e potencial usos de filmes e revestimentos de biopolímeros têm sido extensivamente revisados por Kester e Fennema (1986), Gennadios et al., (1994), Gontard e Guilbert (1994), Krochta et al., (1994), Anker (1996), Guilbert et al., (1997), Krochta e De Mulder-Johnston (1997) e Krochta (2002).

Segundo Debeaufort et al. (1997) revestimentos feitos com biopolímeros de fontes renováveis como proteínas, polissacarídeos, lipídios ou uma combinação destes, oferecem vantagens em relação a reciclabilidade e a reutilização quando comparados aos materiais sintéticos comumente utilizados, além de oferecerem melhorias significativas nas propriedades de barreira a gases.

### **3.5 Ceras**

As ceras são constituídas por substâncias alifáticas de cadeia longa. Geralmente, eles contêm ácidos graxos de cadeia muito longa, primários e álcoois secundários, hidrocarbonetos, ésteres de esteróis, aldeídos alifáticos, cetonas, entre outros (COTTOM, 2000). A origem de determinada cera interfere na natureza de seus constituintes, como comprimento da cadeia, grau

de insaturação e ramificação. Porém a estrutura alifática é geralmente insaturada e monoenólica (HOWES, 1963).

No recobrimento de papéis as ceras são utilizadas nos filmes de recobrimento ou como integrante na matriz de recobrimento (KHWALDIA et al., 2010). Ceras são as substâncias mais eficientes para a redução da permeabilidade ao vapor de água devido a sua alta hidrofobicidade, que é consequência da presença de grandes quantidades de ésteres graxos de cadeia longa bem como alcanos de cadeia longa (KESTER e FENNEMA, 1986; DONHOWE, 1992; HAGENMEIER e SHAW, 1992).

O papel cartão, um dos materiais vastamente utilizados em embalagens é frequentemente revestido de cera a fim de melhorar a sua resistência à água e aumentar a vida útil dos produtos embalados (RODRIGUEZ et al., 2007). Porém mesmo as ceras oferecendo boa barreira à umidade, elas apresentam certas desvantagens, como fragilidade, falta de homogeneidade, presença de furos e rachaduras na superfície do revestimento. Devido aos defeitos citados desenvolveu-se os revestimentos compostos, aplicados na forma de emulsão, onde este tipo de aplicação visa aliar as boas características estruturais, propriedades de barreira a gases e de barreira à umidade das ceras (KHWALDIA et al., 2010).

### **3.6 Revestimentos em emulsões**

As emulsões são sistemas heterogêneos que consistem em pelo menos um líquido imiscível disperso em outro na forma de gotículas (MORAIS et al., 2006). Esses sistemas são termodinamicamente instáveis e não são formados espontaneamente (BECHER e SCHICK 1987). Em recobrimentos à base de emulsões, as partículas lipídicas normalmente estão dispersas em matriz contínua como polissacarídeos, proteínas ou água (SHELLHAMMER et al., 1997).

A presença de partículas lipídicas apenas prolonga a distância de transferência de moléculas de água, uma vez que a umidade migra muito mais rapidamente na matriz hidrofílica do que na fase lipídica (MORILLON et al., 2002). Assim, o conteúdo lipídico e o tamanho de seus glóbulos influenciam no resultado final da propriedade de barreira ao vapor de água do filme à base de emulsão (NAVARRO-TARAZAGA, 2011).

A utilização de emulsões para o recobrimento de papéis vem sendo estudada por diversos autores como Parris et al. (1998), que mediram as propriedades de barreira a graxas e ao vapor d'água em papel kraft revestidos com zeína de milho e parafina, onde os resultados mostraram melhorias na resistência a graxas e na passagem de vapor de água.

Zhang et al. (2014) realizaram o recobrimento de papéis kraft utilizando emulsão de cera de abelha e quitosana e, obtiveram reduções na permeabilidade ao vapor de água quando comparado com papéis sem revestimento. Já Nowacka et al. (2018) realizaram avaliações das propriedades de barreira e da percepção sensorial em embalagens de papel cartão revestidas com emulsões de parafina, os resultados obtidos mostraram que as emulsões melhoraram as propriedades de barreira das embalagens, porém devido a presença de parafina modificaram o aroma dos alimentos embalados.

### **3.7 Cura UV**

A cura de um revestimento aplicado na superfície de papéis é a sua conversão do estado líquido para o estado sólido. Em suma, a cura é a secagem química (ou seja, por formação de ligação química) do material pelo qual a reticulação ou polimerização ocorre em todo o filme. Isso contrasta com o endurecimento simples de filmes, que muitas vezes é a secagem física em que o solvente é removido da solução de polímero. A cura por UV é uma tecnologia relativamente nova, que pode ser alcançada utilizando energia luminosa em vez de calor. O mecanismo de secagem UV depende de alguns dos constituintes químicos do recobrimento, sendo sensível à luz ultravioleta de certos comprimentos de onda (ROFFEY, 1986).

A cura UV permite que o revestimento UV seja aplicado em praticamente quaisquer substratos, incluindo plástico, metal, compósito, madeira, papel, couro, vinil, vidro, fita de gravação magnética e até dentes humanos. Devido a sua fácil aplicação, rápida secagem e isenção da utilização de solventes a cura UV vem ganhando espaço nas pesquisas em revestimentos (SHUKIA et al., 2004).

Todorova et al. (2021) avaliaram a ação da cura UV na formação do filme e nas propriedades de papéis de fontes celulósicas diferente, os autores destacam que a cura UV pode ser uma ótima alternativa aos métodos convencionais devido a não necessidade de se utilizar solventes no processo. Irissin et al. (2000) realizaram a cura UV em filmes compostos de glúten de trigo e resinas de acrilato, os autores relatam que quando comparado com filmes compostos apenas de glúten, as propriedades de barreira ao vapor de água dos filmes curados com UV melhoraram significativamente.

Galland et al. (2014) investigaram as propriedades de barreira em filmes composto de nanofibrilas de celulose (NFCs) e resinas de acrílico sob o efeito de cura UV em relação a permeabilidade ao vapor de água. Os autores observaram grande melhora em relação às amostras de controle sem tratamento, os resultados mostram que a cura UV utilizada no

experimento pode ser adaptada para modelos de grande escala, podendo trazer benefícios devido a rapidez com que a secagem ocorre quando comparada aos métodos tradicionais.

Apesar de diversos trabalhos com cura UV terem sido produzidos nos últimos anos, existem poucos trabalhos que exploram como as variações da gramatura dos recobrimentos bem como, a velocidade com que a luz UV é aplicada nos papéis influência em suas propriedades de barreira.

#### **4 CONSIDERAÇÕES FINAIS SOBRE O REFERENCIAL TEÓRICO**

Esta revisão bibliográfica apresentou informações essenciais para compreensão da abordagem sobre recobrimento em papéis e sua importância para sua propriedade de barreira.

A partir da leitura de diversos trabalhos científicos, foi possível lapidar o enfoque deste trabalho bem como definir a metodologia dos experimentos a serem executados nesta pesquisa. Diante dos tópicos abordados notou-se a necessidade de se aprofundar sobre o uso de novos tipos de materiais a base de ceras naturais e sua utilização em recobrimentos na forma de emulsões.

Foram encontradas poucas publicações nos últimos anos com enfoque na experimentação de novos materiais para recobrimento em papéis cartão. A Partir das lacunas observadas nesta revisão, pretende-se com essa pesquisa contribuir no avanço do conhecimento sobre os biopolímeros naturais usados como recobrimentos

## REFERÊNCIAS

- ABITBOL, Tiffany et al. **Nanocellulose, a tiny fiber with huge applications**. *Current Opinion in Biotechnology*. 39:76–88, 2016.
- ADEL Abeer et al. **Microfibrillated cellulose from agricultural residues. Part I: papermaking application**. *Industrial Crops and Products*. 93:161–174, 2016.
- AMEZCUA-ALLIERI, Myriam et al. **Study of chemical and enzymatic hydrolysis of cellulosic material to obtain fermentable sugars**. *Journal of Chemistry*. 1–9, 2017.
- ANKER Martin. **Edible and biodegradable films and coatings for food packaging: a literature review**. Goteborg, Sweden: SIC, 1996.
- BANDYOPADTHAY, Alak et al. **Transient moisture diffusion through paperboard materials**. *Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects* 206: 455–67, 2002.
- BLANCO, Angeles. **Extending the limits of paper recycling: improvements along the paper value chain**. *Forest Systems* 22 (3), 471–483, 2013.
- BRODIN, Fredrik. **Cellulose nanofibrils: Challenges and possibilities as a paper additive or coating material – A review**. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 29(1), 156–166, 2014.
- BOUFI, Sami. **Agricultural crop residue as a source for the production of cellulose nanofibrils**. *Cellulose-reinforced Nanofiber Composites*. 129–152, 2017.
- CUTTER, Catherine. **Opportunities for bio-based packaging technologies to improve the quality and safety of fresh and further processed muscle foods**. *Meat Science*, 74(1), 131–142, 2006.
- COTTOM, William. **Waxes**. *Encyclopedia of chemical technology*. December 4, 2000.
- CHATTOPADHYAY, D.P; PATEL, BH. **Synthesis, characterization and application of nano cellulose for enhanced performance of textiles**. *Journal of Textile Science & Engineering*. 6:248, 2016.
- DEBEAUFORT, Frédéric et al. **Edible films and coatings—tomorrow’s packaging: a review**. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 38:299–313, 1998.
- DONHOWE, Greener. **Water vapor and oxygen permeability of wax films**. St. Louis, Mo. American Chemical Society Edible Film symposium, 1992.
- GALLAND, Sylvain et al. **UV-cured cellulose nanofiber composites with moisture durable oxygen barrier properties**. *Journal of Applied Polymer Science*, 131(16), 2014.
- GATTO, Mariane et al. **Study of chitosan with different degrees of acetylation as cardboard paper coating**. *Carbohydrate Polymers*, 2019.
- GENNADIOS, A; Weller, CL. **Moisture adsorption by grain protein films**. *ASAE* 37: 535–9, 1994.

GONTARD, Nathalie; GUILBERT, Sthepane. **Biopackaging: technology and properties of edible and/or biodegradable materials of agricultural origin.** Food packaging and preservation. p 159–81, 1994.

HABIBI, Youssef et al. **Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications.** Chemical Reviews. 110, 3479–3500, 2010.

HAGENMEIER, Robert; SHAW, Philip. **Gas permeability of fruit coating waxes.** Journal of the American Society for Horticultural Science. 117:105–9, 1992.

HASSAN, Enas et al. **Novel nanofibrillated cellulose/chitosan nanoparticles nanocomposites films and their use for paper coating.** Industrial Crops and Products, 93, 219–226. 2016.

HOWES, Frank. **Sources of vegetable wax.** Bull Misc Inf, R Bot Gard 1936;10:50326

IRISSIN-MANGATA, Josiane. **Bilayer films composed of wheat gluten film and UV-cured coating: water vapor permeability and other functional properties.** Polymer Bulletin, 44(4), 409–416, 2000.

JASMANI, Latifah; ADNAN, Sharmiza. **Preparation and characterization of nanocrystalline cellulose from Acacia mangium and its reinforcement potential.** Carbohydrate Polymers 161:166–171, 2017.

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

JOHNSON, Donna et al. **Effects of cellulosic nanofibrils on papermaking properties of fine papers.** Tappi J 15:395–402, 2016.

KESTER, JJ; FENNEMA, OR. **Edible films and coatings: a review.** Food Technology 40(12):47–59, 1986.

KROCHTA, JM; DE MULDER-JOHNSTON, CD. **Edible and biodegradable polymer films: challenges and opportunities.** Food Technology 51(2):61–74, 1997.

KROCHTA, John. **Proteins as raw materials for films and coatings: definitions, current status, and opportunities. Protein-based films and coatings.** Boca Raton, Fla.; London; New York; Washington, D.C.: CRC Press. p 1–32, 2002.

KHWALDIA, Khaoula et al. **Biopolymer Coatings on Paper Packaging Materials.** Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 9(1), 82–91, 2010.

KHWALDIA, Khaoula et al. **Chitosan-caseinate bilayer coatings for paper packaging materials.** Carbohydrate Polymers, 99, 508–516, 2014.

KLEMM, Dieter et al. **Nanocellulose: a new family of nature-based materials.** Angew Chem Int Ed 50:5438–5466, 2011.

LAFTAH, Wahan; WAN ABDUL RAHMAN, Wan. **Pulping process and the potential of using non-wood pineapple leaves fiber for pulp and paper production: a review.** *Journal of Natural Fibers* 13, 85–102, 2016.

LAVOINE, Nathalie et al. **Impact of different coating processes of microfibrillated cellulose on the mechanical and barrier properties of paper.** *Journal of Materials Science*, 49(7), 2879–2893, 2014.

MAJOINEN, Johanna et al. **SEM imaging of chiral nematic films cast from cellulose nanocrystal suspensions.** *Cellulose* 19:1599–1605, 2012.

MCCRACKEN, Aidan; SADEGHIAN, Pedram. **Corrugated cardboard core sandwich beams with bio-based flax fiber composite skins.** *Journal Building Engineering* 20:114–122, 2018.

MORILLON, Valérie et al. **Factors affecting the moisture permeability of lipid-based edible films: a review,** *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 42, 67–89, 2002.

MUJTABA, Muhamad et al. **Trends and challenges in the development of bio-based barrier coating materials for paper/cardboard food packaging; a review.** *Science of the total environment*, 851, 158328, 2022.

MUJTABA, Muhamad et al. **Utilization of flax (*Linum usitatissimum*) cellulose nanocrystals as reinforcing material for chitosan films.** *Int. Journal Biol. Macromol.* 104, 944–952, 2017.

MUJTABA, Muhamad et al. **Determination of bovine serum albumin adsorption capacity of newly obtained cellulose extracted from *Glycyrrhiza glabra* (Licorice).** *Advanced Polymers. Technolgy.* 37, 606–611, 2018.

MUJTABA, Muhamad et al. **Current advancements in chitosan-based film production for food technology; a review.** *International. Journal Biological Macromolecules.* 121, 889–904, 2019.

MUJTABA, Muhamad et al. **Understanding the effects of copolymerized cellulose nanofibers and diatomite nanocomposite on blend chitosan films.** *Carbohydrate. Polymers.* 271, 118424, 2021.

MUJTABA, Muhamad et al. **Detailed adsorption mechanism of plasmid DNA by newly isolated cellulose from waste flower spikes of *thypa latifolia* using quantum chemical calculations.** *International. Journal Biological Macromolecules.* 102, 914–923, 2017.

MUJTABA, Muhamad et al. **Trends and challenges in the development of bio-based barrier coating materials for paper/cardboard food packaging; a review.** *Science of the total environment*, 851, 158328, 2022.

NAVARRO-TARAZAGA, Maria et al. **Effect of beeswax content on hydroxypropyl methylcellulose-based edible film properties and postharvest quality of coated plums (cv. *Angelino*),** *LWT—Food Science and Technology* 44, 2011.

NOWACKA, Malgorzata. **The quality and safety of food contact materials – Paper and cardboard coated with paraffin emulsion.** Food Control, 93, pp. 183-190, 2018.

RASTOGI, Vibhore; Samyn, Pieter. **Bio-Based Coatings for Paper Applications.** Coatings, 5(4), 887–930, 2015.

REIS, Arlete et al. **Application of chitosan emulsion as a coating on Kraft paper.** Polymer International, 60(6), 963–969, 2011.

SIRO, István; PLACKETT, David. **Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: review.** Cellulose 17:459–494, 2010.

TANG, X. Z. et al. **Recent advances in biopolymers and biopolymer-based nanocomposites for food packaging materials.** Critical reviews in food science and nutrition, v. 52, n. 5, p. 426-442, 2012.

PENNELLS, Jordan et al. **Trends in the production of cellulose nanofibers from non-wood sources.** Cellulose, v. 27, n. 2, p. 575-593, 2020.

RODIONOVA, Galina et al. **Surface chemical modification of microfibrillated cellulose: improvement of barrier properties for packaging applications.** Cellulose, v. 18, p. 127-134, 2011.

SHELLHAMMER, T. H.; KROCHTA, J. M. **Whey protein emulsion film performance as affected by lipid type and amount.** Journal of food science, v. 62, n. 2, p. 390-394, 1997.

SCHICK, Martin J. **Nonionic surfactants: physical chemistry.** CRC Press, 1987.

SHUKLA, Vipin et al. **Review of basic chemistry of UV-curing technology. Pigment & Resin Technology,** v. 33, n. 5, p. 272-279, 2004.

TAJEDDIN, Behjat. **Cellulose-based polymers for packaging applications. Lignocellulosic polymer composites: Processing, characterization, and properties,** p. 477-498, 2014.

TINTO, W. F.; ELUFIOYE, T. O.; ROACH, J. Waxes. In: **Pharmacognosy.** Academic Press, 2017. p. 443-455.

TODOROVA, Dimitrina; DIMITROV, Kiril; HERZOG, Michael. **Solvent free UV curable coating for paper protection.** Sustainable Chemistry and Pharmacy, v. 24, p. 100543, 2021.

ZHANG, Weiwei; XIAO, Huining; QIAN, Liying. **Beeswax–chitosan emulsion coated paper with enhanced water vapor barrier efficiency.** Applied Surface Science, v. 300, p. 80-85, 2014.

**SEGUNDA PARTE**

**ARTIGO: EMULSÃO A BASE DE CERAS VEGETAIS E NANOFIBRILAS DE CELULOSE PARA REVESTIMENTO DE PAPEL CARTÃO**

## Resumo

O papel cartão é vastamente utilizado devido sua maleabilidade, resistência mecânica, baixo custo e leveza, além disso, por ser constituído por fibras de celulose, é um material biodegradável. Apesar de apresentar todas estas vantagens tecnológicas, o papel cartão não apresenta boas propriedades de barreira a água, graxas e gases. Dessa forma, objetiva-se realizar revestimento em papel cartão com aplicação de cera coco emulsionada com nanofibrilas de celulose a fim de melhorar as propriedades de barreiras em papéis utilizados em embalagens. Para o estudo será utilizado blend de ceras vegetal composto por cera de coco, arroz e palma, na proporção de 33% cada. Serão realizadas emulsões de cera com nanofibrilas de celulose para posterior aplicação em papéis cartão em diferentes gramaturas de revestimento e velocidades de secagem utilizando-se luz ultravioleta (UV). A aplicação do revestimento obtido será feita por meio do equipamento de revestimento e espatulagem em papel, com gramatura variando de 50 até 70g/m<sup>2</sup> e a secagem será feita variando a velocidade de passagem da luz ultravioleta sobre a superfície do papel. Os revestimentos serão caracterizados quanto a espessura, gramatura, molhabilidade, teste de COBB, taxa de permeabilidade ao vapor de água, resistência à graxa e energia de superfície. Serão realizados testes de média, utilizando o software R. Espera-se que a aplicação de cera vegetal em conjunto com nanofibrilas de celulose seja um revestimento eficiente para melhorar as propriedades de barreira do papel e se apresente como alternativa viável para produção de embalagens biodegradáveis.

**Palavras-chave:** Biopolímeros. Recobrimento. Propriedades de barreira.

### **Abstract**

Cardboard paper is widely used due to its malleability, mechanical resistance, low cost and lightness, in addition, because it is made of cellulose fibers, it is a biodegradable material. Despite having all these technological advantages, paperboard does not have good barrier properties against water, grease and gases. Thus, the objective is to perform a coating on paperboard with the application of coconut wax emulsified with cellulose nanofibrils in order to improve the barrier properties of paper used in packaging. For the study, vegetable wax blend composed of coconut, rice and palm wax will be used, in the proportion of 33% each. Emulsions of wax with cellulose nanofibrils will be made for later application on paperboard in different coating weights and drying speeds using ultraviolet light (UV). The application of the coating obtained will be done using the equipment for coating and spatulating paper, with weight ranging from 50 to 70g/m<sup>2</sup> and drying will be done by varying the speed of passage of ultraviolet light over the surface of the paper. Coatings will be characterized for thickness, grammage, wettability, COBB test, water vapor permeability rate, grease resistance and surface energy. Average tests will be carried out using the R software. It is expected that the application of vegetable wax in conjunction with cellulose nanofibrils is an efficient coating to improve the barrier properties of paper and presents itself as a viable alternative for the production of biodegradable packaging.

**Keywords:** Biopolymers. Coating. Barrier properties.

## 1. Introdução

A embalagem desempenha um papel fundamental na segurança de um produto em relação ao ambiente externo. Em outras palavras, o material de embalagem deve possuir excelentes propriedades de barreira contra o transporte de diferentes substâncias como umidade, gases e lipídios através da parede da embalagem (Cheng et al., 2022; Weligama Thuppahige e Karim, 2022).

Os principais ingredientes utilizados em materiais de embalagem de papelão/papel para introduzir as propriedades de barreira são baseados em plásticos (Ong et al., 2022), vidro (De Feo et al., 2022) e metais. Com o aumento dos preços dos combustíveis fósseis, a indústria do plástico está utilizando polímeros como o policloreto de vinila (PVC), o polietileno tereftalato (PET), o polipropileno (PP), o polietileno (PE) e a poliamida (PA) (Jain e Tiwari, 2015; Luzi et al., 2019). No entanto, o uso de materiais não renováveis e não degradáveis não apenas representa um risco potencial para a saúde, mas também emitem gases de efeito estufa como CO<sub>2</sub> e metano, resultando em grandes riscos ambientais (Shen et al. 2020).

Além disso, a aplicação de ingredientes à base de plástico, vidro ou metal como revestimento de barreira em embalagens de papel torna o processo de reciclagem desafiador, aumentando os custos gerais de reciclagem. A substituição dos plásticos à base de petróleo por polímeros sustentáveis tem se mostrado como a alternativa mais viável para reduzir a poluição ambiental causada por materiais de embalagem não degradáveis. Nesse sentido, a busca por materiais alternativos de origem biológica está crescendo dia a dia para substituir os ingredientes à base de petróleo e metal na indústria de embalagens (Chausali et al., 2022; Nilsen-Nygaard et al., 2021). Os biopolímeros estão ganhando popularidade no setor de embalagens devido a seus inúmeros benefícios, como biodegradabilidade, não toxicidade e biocompatibilidade (Reichert et al. 2020). Esses biopolímeros incluem polissacarídeos (quitina, quitosana, celulose, amido, alginato e alfa glucanos), lipídios (ceras de abelha, ácidos graxos livres) e proteínas (Liu et al., 2021; Moeini et al., 2021).

Os polímeros de origem biológica oferecem excelentes propriedades de barreira (umidade, gás, térmica e gordura), quando aplicados sob condições e concentrações de fabricação ideais. Em geral, as propriedades de barreira de um determinado material de embalagem de papel podem ser controladas através da aplicação de um revestimento constituído por polímeros derivados de petróleo (por exemplo, poliolefinas e álcool etileno vinílico) e ceras (Rastogi e Samyn, 2015).

## **2. Materiais e Métodos**

### **2.1 Cera de coco**

A cera de coco utilizada neste experimento foi a cera de coco para velas da marca Thomsen composta de um blend de cera de coco, cera de arroz e palma nas proporções de 80,15 e 5 % em massa respectivamente. Possui ponto de fusão entre 60 e 70°C, ponto de fulgor acima de 100°C e densidade de 0,82g/cm<sup>3</sup> acima de 60°C e 0,92 g/cm<sup>3</sup> no estado sólido.

### **2.2 Papel Cartão**

Foram utilizadas folhas de papel cartão kraft comercial com gramatura e tamanho padronizado respectivamente de 80g/m<sup>2</sup> e 210x297mm.

### **2.3 Gramatura e espessura dos papéis**

Foi necessário determinar a gramatura de todas as amostras. A gramatura foi determinada de acordo com a norma ISO 536:2012, 10 amostras de cada papel foram cortadas no tamanho 10×10 cm e pesadas.

A espessura das amostras foi medida com um micrômetro digital de precisão, com precisão de 0,0001µm em 10 locais aleatórios em cada papel, de acordo com a ISO 534:2011.

### **2.4 Produção das nanofibras de celulose**

Para o preparo das nanofibras de celulose, a polpa branqueada comercial de *Eucalyptus* foi hidratada em água deionizada na proporção de 2%(m/m). Em seguida, o material foi agitado por 15 minutos a 600 rpm para garantir a hidratação e dissociação das fibras de celulose. As fibras hidratadas foram processadas utilizando um moedor da marca Masuko Sangyo modelo Supermasscolloider MKGA-80 (Kawaguchi, Japão) equipado com um disco de pedra rotativo e um estático. A suspensão foi processada através de 5 passagens pelo equipamento a 1500 rpm (Mendonça et al., 2022). A distância entre os discos de pedra foi gradualmente ajustada de 10µm até 100µm conforme a viscosidade da suspensão aumentava.

### **2.5 Produção do revestimento**

Para a preparação da emulsão utilizada no revestimento dos papéis foi utilizada metodologia adaptada de Moraes et al. (2006). Onde foi escolhida a produção de uma emulsão água em óleo, sendo a fase aquosa a suspensão de nanofibras de celulose e a fase oleosa o blend de cera de coco, o emulsificante utilizado foi o polisorbato (TWEEN 80). A fase oleosa (97% m/m) foi

aquecida até  $70^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$  juntamente com o surfactante (2%*m/m*). Em seguida a fase aquosa (1%*m/m*) foi lentamente adicionada à fase oleosa. A emulsão foi agitada em mixer a 1000 rpm para garantir melhor agitação e garantir uniformidade na distribuição dos componentes da emulsão. A emulsão foi mantida em agitação até atingir a temperatura ambiente de  $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$ .

## **2.6 Revestimento dos papéis**

Para o revestimento dos papéis cartão foi utilizada uma máquina de revestimento equipada com barras cilíndricas com sulcos de 0.5mm para o espalhamento do revestimento, em ciclo de passagem pela máquina utilizou-se a emulsão produzida e velocidade de 1cm/s adicionando gramatura de  $10 \pm 2\text{g/m}^2$  aos papéis por ciclo. Assim, para obter as diferentes gramaturas de 50, 60 e  $70\text{g/m}^2$  diversos ciclos de passagens foram realizados a fim de se obter a gramatura desejada nos papéis cartão.

## **2.7 Secagem UV**

A secagem UV das amostras foi realizada utilizando-se um secador portátil de luz UV da marca Fast Curing modelo Fast one, com área de exposição total de 210x90mm, alcance máximo de 100mm, potência de 200W, frequência de operação na faixa de 50 a 60Hz e comprimento de onda do tipo UVA.

Para a secagem dos papéis foi medida a distância de 5cm entre a superfície dos papéis e a fonte luminosa do equipamento. O controle da velocidade da passagem do feixe de luz sobre a superfície dos papéis foi feito utilizando um braço motorizado regulando-se diferentes velocidades (1, 5 e 7 cm/s).

Após a aplicação de luz UV os papéis foram deixados 24 horas em ambiente com temperatura de  $24^{\circ}\text{C}$

## **2.8 Absorção de água (Número de COBB)**

A absorção de água do revestimento foi determinada utilizando o teste de COBB seguindo a ASTM D '3285-93 (ASTM Standard, 2005). Onde cinco amostras de cada tratamento, com dimensões 125x125mm, foram cortadas e acomodadas em um dessecador contendo sílica por 72 horas à temperatura ambiente ( $25 \pm 2^{\circ}$ ), e em seguida as amostras foram pesadas. As amostras foram presas em um testador de COBB da TKB instrumentos (São Paulo, Brasil) e 100mL de água deionizada foram colocadas no anel que delimita a área de teste do instrumento, por 2 (dois) minutos. O excesso de água foi removido da superfície da amostra. As amostras então foram colocadas entre duas folhas de papel absorvente e pressionadas com um rolo

cilíndrico. Finalmente as amostras foram pesadas novamente para o cálculo da absorção de água pela Eq. 1.

$$COBB (g/m^2) = (Mi - Mf) \times 100 \quad (1)$$

Onde  $M_i$  e  $M_f$  são as massas (g) das amostras, antes e depois do contato com a água respectivamente.

## 2.9 Permeabilidade ao vapor de água

Para cada tratamento, cinco amostras circulares de 16mm foram preparadas. As amostras foram armazenadas em uma sala com temperatura ambiente de 25°C e umidade relativa de 65% por 3 dias, seguindo a ASTM E96-16 (ASTM Standard, 2016a). Posteriormente as amostras foram colocadas em cápsulas de vidro preenchidas parcialmente de sílica previamente desidratada a 105°C, onde foram colocadas em um dessecador contendo solução de KCl a 38°C, a fim de se obter uma atmosfera com umidade relativa de 90%, conforme a ASTM E 104-02 (ASTM Standard, 2012). As cápsulas com as amostras e a sílica foram pesadas utilizando balança analítica por 8 dias. A taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPVA) e a permeabilidade ao vapor de água (PVA) foram calculadas utilizando a Eq. 2 e a Eq 3.

$$TPVA (g/m^2 \cdot dia) = \frac{w}{T \cdot A} \quad (2)$$

$$PVA (g \cdot mm/kPa \cdot dia \cdot m^2) = \frac{WVTR \cdot e}{(p \cdot UR_f - UR_d)} \quad (3)$$

Onde  $W$  é a massa da cápsula contendo a amostra (g);  $T$  é o tempo (dias);  $A$  é a área exposta da amostra ( $m^2$ );  $e$  é a espessura da amostra (mm);  $p$  é a pressão de vapor da água e  $UR_f - UR_d$  é a diferença entre a umidade fora e dentro da cápsula a 38°C.

## 2.10 Ângulo de contato, molhabilidade e energia livre de superfície

O ângulo de contato e a molhabilidade dos revestimentos foram avaliados segundo a TAPPI T 458 cm-14 (TAPPI-14). As medidas do ângulo de contato foram feitas utilizando um goniômetro da marca Krüss DSA 30 (Hamburgo, Alemanha). Foram coletadas 10 amostras com dimensões de 10x50mm, as quais foram fixadas em lâminas de vidro. Para a avaliação do ângulo de contato, gotas de 15 $\mu$ L de água deionizada foram pingadas nas amostras para o cálculo entre a gota de água e a superfície após 1s. A molhabilidade dos revestimentos foi

calculada pela média dos valores dos ângulos medidos entre 5 e 55 segundos após o contato da água com a amostra, de acordo com a Eq 4.

$$\text{Molhabilidade } (^\circ/s) = \frac{(A-a)}{55} \quad (4)$$

Onde A é a média do ângulo de contato após 5s ( $^\circ$ ) e a é a média do ângulo de contato após 60s ( $^\circ$ ).

Para a determinação da energia livre de superfície foi seguida a metodologia apresentada por Tonoli et al. (2009) e Arantes et al. (2019), utilizando o mesmo goniômetro mencionado anteriormente.

### **2.11 Permeabilidade ao oxigênio**

A permeabilidade ao oxigênio dos papéis foi medida seguindo a metodologia descrita por Innocentini e Formigoni (2023), onde a amostra é colocada em uma câmara atmosférica e um fluxo de gás oxigênio é injetado através da amostra, a diferença de pressão entre lados da câmara é medido e através da diferença de pressão é calculada a permeabilidade ao gás oxigênio.

A resistência a óleos foi determinada utilizando o kit de teste padrão (TAPPI UM 557), utilizado para determinar a repelência de papéis a óleos e ceras. O teste consiste em aplicar uma série de soluções numeradas (número de kit de 1 a 12), que são aplicadas sequencialmente na superfície revestida dos papéis e removidas após 10s. A área testada é examinada a olho nu e a amostra é considerada falha caso sejam observados pontos escuros na superfície. O número da solução mais agressiva (maior número) que cada amostra conseguir suportar será reportado como o “valor do kit” para cada amostra.

### **2.13 Análise morfológica dos revestimentos**

A morfologia dos papéis revestidos foi observada em um microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo (SEM/FEG) TESCAN CLARA (Libušina, República Tcheca), de alta resolução ultra-alta (UHR), utilizando 10 KeV, 90 pA e distância de trabalho de 10 mm.

### **2.14. Análise estatística**

Os dados foram analisados utilizando estatística descritiva, traçando gráficos de coluna com as médias e desvio padrão para cada propriedade.

### 3. Resultados e discussão

#### 3.1 Gramatura e espessura

Os valores médios obtidos para a gramatura e espessura dos papéis estão expressos na Tabela 1.

**Tabela 1:** Valores de gramaturas e espessuras.

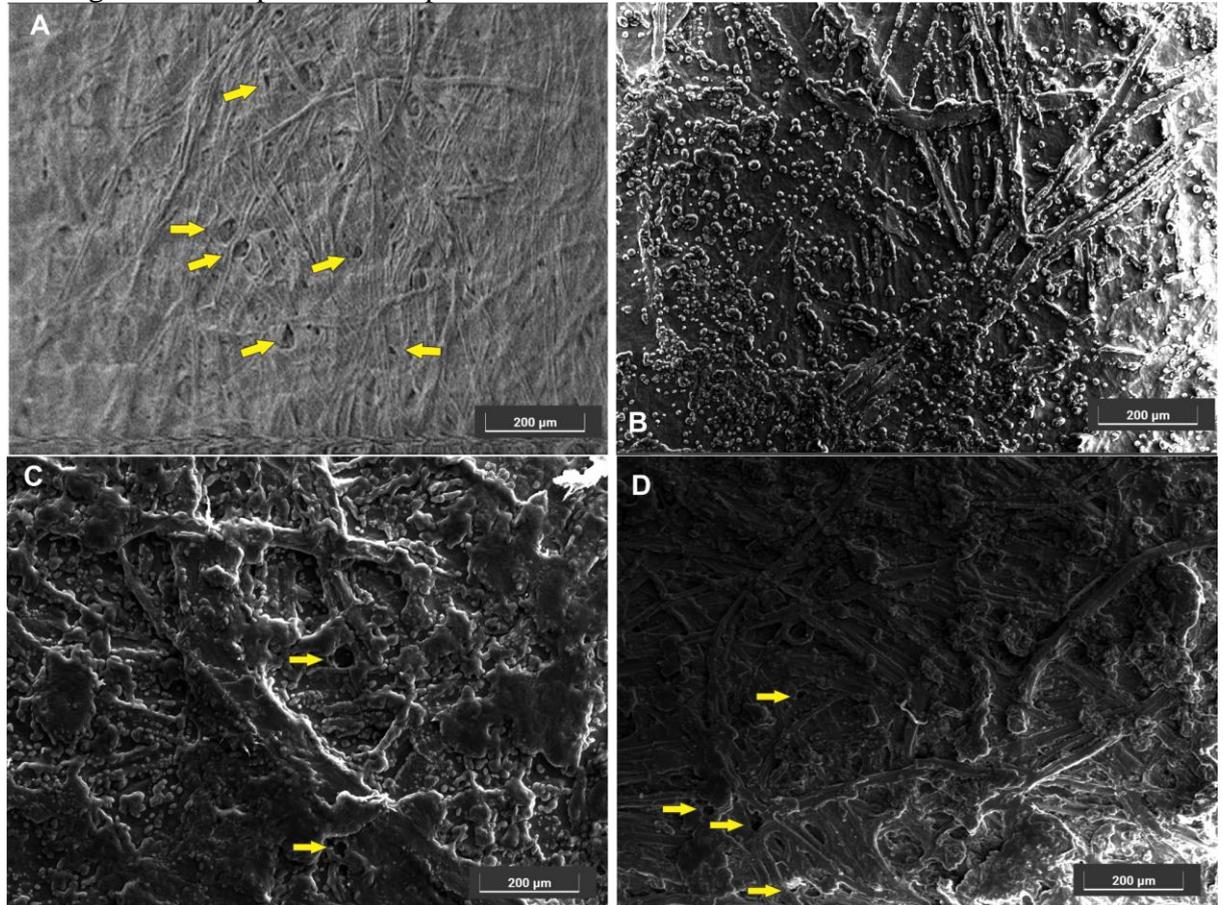
<b>Tratamento</b>	<b>Espessura (mm)</b>	<b>Gramatura total (g/m<sup>2</sup>)</b>	<b>Gramatura do revestimento (g/m<sup>2</sup>)</b>
<b>CNR</b>	0,3973	80,00	-
<b>C100</b>	0,4124	150,00	70,00
<b>V01</b>	0,3903	130,00	50,00
<b>V05</b>	0,4000	130,00	50,00
<b>V07</b>	0,3903	130,00	50,00
<b>G50</b>	0,3813	130,00	50,00
<b>G60</b>	0,4060	140,00	60,00
<b>G70</b>	0,4013	150,00	70,00

Onde CNR: Controle não revestido, C100:Controle 100% blend de cera de coco, V01:Velocidade de secagem de 0,1 cm/s, V05:Velocidade de secagem de 0,5cm/s, V07:Velocidade de secagem de 0,7 cm/s, G50:Gramatura de 50g/m<sup>2</sup>, G60:Gramatura de 60g/m<sup>2</sup> e G70:Gramatura de 70g/m<sup>2</sup>

#### 3.2 Análise da morfologia dos papéis

As imagens obtidas na microscopia eletrônica de varredura são dispostas nas Figuras 1 e 2.

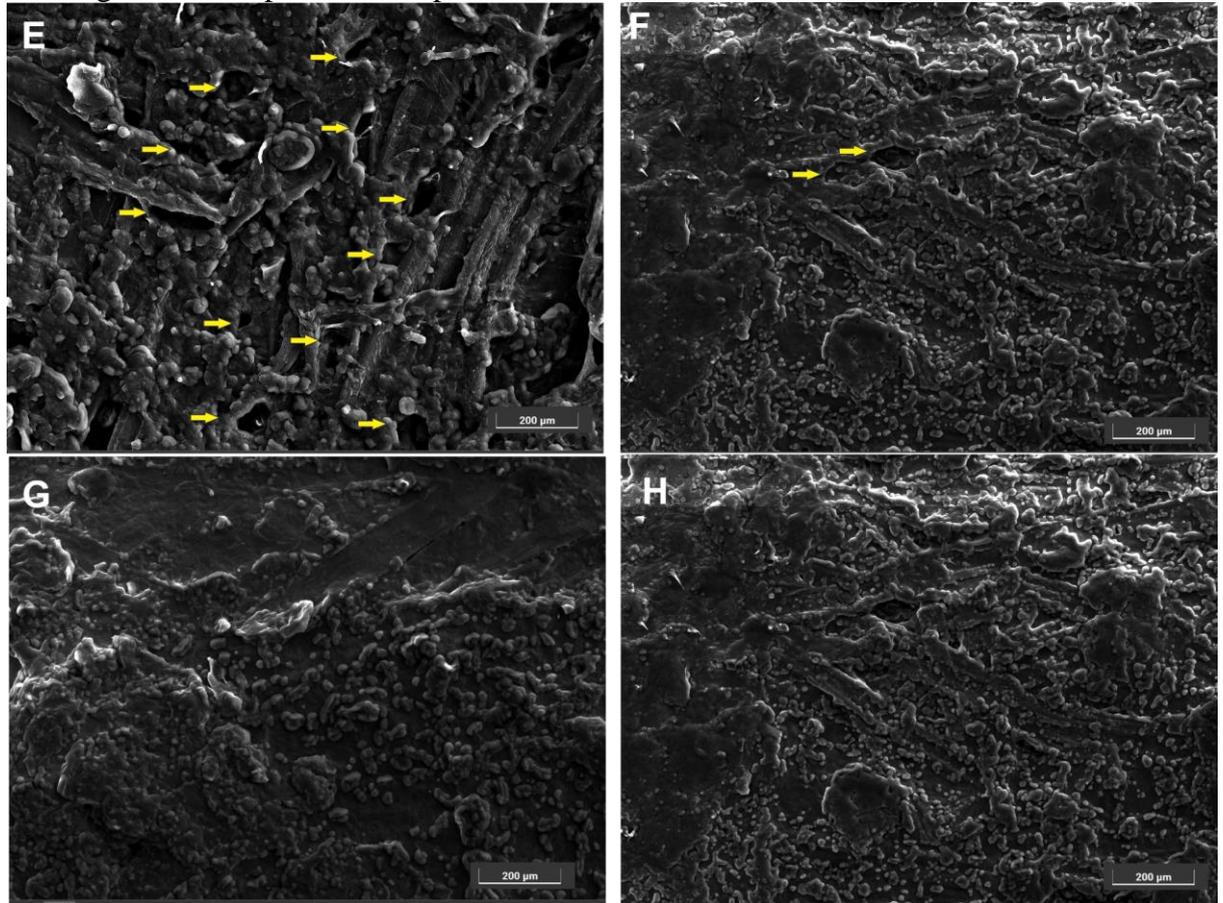
**Figura 1:**Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura.



(A): Controle não revestido; (B): Controle 100% blend de cera de coco; (C): Velocidade de secagem de 0,1 cm/s; (D): Velocidade de secagem de 0,5cm/s.

Do autor (2023).

**Figura 2:** Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura.



(E): Velocidade de secagem de 0,7 cm/s; (F): Gramatura de 50g/m<sup>2</sup>; (G): Gramatura de 60g/m<sup>2</sup> e (H): Gramatura de 70g/m<sup>2</sup>.

Do autor (2023).

Ao se observar as imagens obtidas é possível identificar em CNR diversos poros espalhados pela superfície, bem como é possível localizar fibras longas compondo toda a superfície. O tratamento C100 obteve uma superfície completamente recoberta, não sendo possível observar a presença de poros e com a presença de glóbulos de cera dispersos sobre a superfície e sobre as fibras.

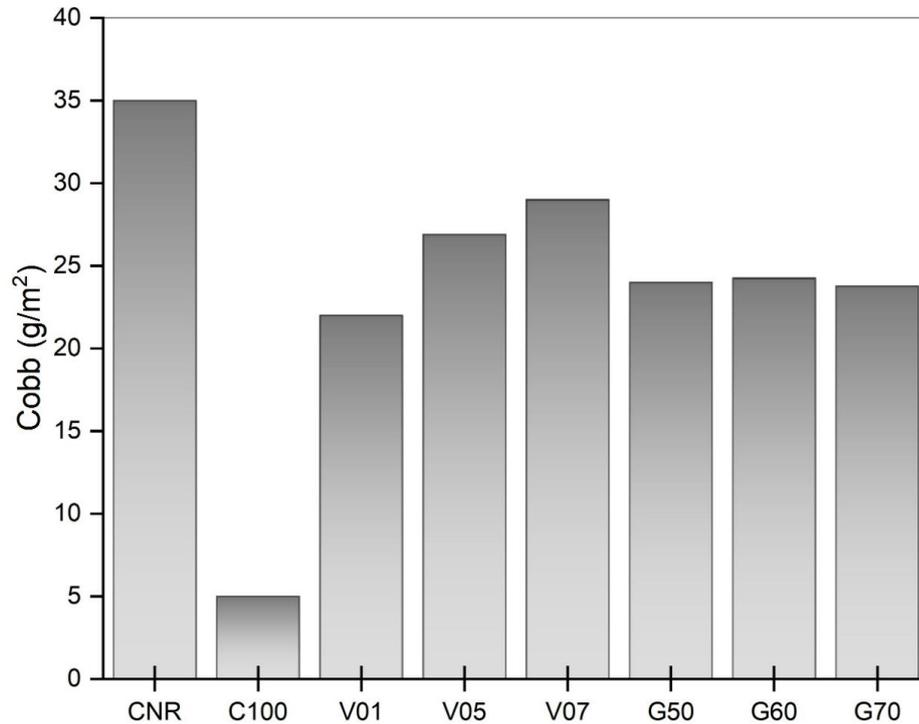
O tratamento V01 similarmente a C100 mostrou a presença de glóbulos de cera tanto sobre a superfície quanto nas fibras, porém foi possível averiguar a presença de poros, já V07 apesar de mostrar a presença de cera mostrou a presença de diversos poros na superfície.

Em relação aos tratamentos com variação de gramatura tanto em G50, G60 e G70 foi possível observar que a superfícies dos papéis mostraram bom recobrimento e foi possível identificar a presença dos glóbulos de cera espalhados pela superfície e pelas fibras.

### 3.3 Absorção de água (número de COBB)

Os valores para a absorção de água são dispostos na Figura 3 abaixo:

**Figura 3:** Absorção de água (número de Cobb) dos papéis.



CNR: Controle não revestido; C100: Controle 100% blend de cera de coco; V01: Velocidade de secagem de 0,1 cm/s; V05: Velocidade de secagem de 0,5 cm/s; V07: Velocidade de secagem de 0,7 cm/s; G50: Gramatura de 50 g/m<sup>2</sup>; G60: Gramatura de 60 g/m<sup>2</sup> e G70: Gramatura de 70 g/m<sup>2</sup>.

Do autor (2023).

A medição da capacidade de absorção de água dos papéis (teste de Cobb) mostrou que todos os tratamentos reduziram o valor do número de Cobb quando comparados com CNR indicando que tanto a variação da velocidade de secagem quanto a variação de gramatura reduziram a absorção de água.

Foi possível observar que o tratamento C100 mostrou a maior redução em relação a CNR (~85%) enquanto nos papéis em que se variou a velocidade de secagem foi observado que na secagem com menor velocidade V01 mostrou a menor redução no valor de Cobb (~37%) quando comparado com V05 e V07 indicando que maiores velocidades de secagem são menos eficientes na remoção da água do revestimento.

Em relação a variação das gramaturas dos revestimentos foi observado que G50, G60 e G70 obtiveram valores próximos na redução do número de Cobb quando comparados a CNR

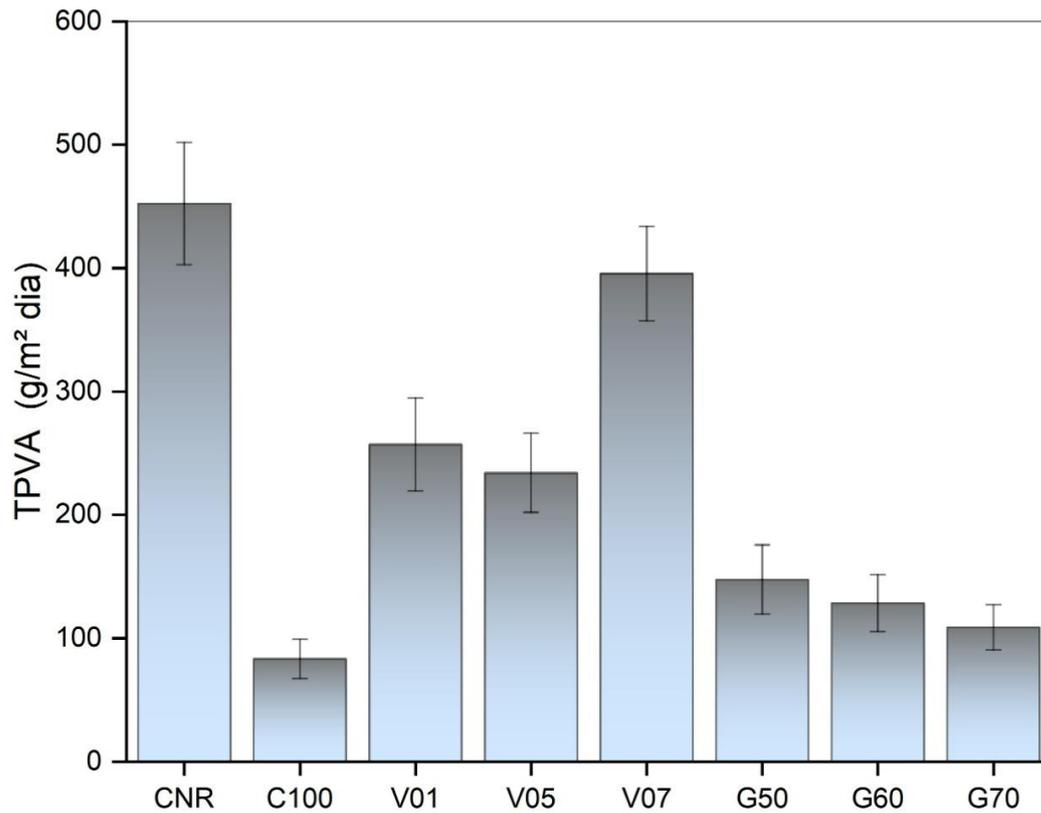
(~31%), indicando que mesmo aumentando a quantidade de revestimento nos papéis não foi observada melhora em relação a absorção de água.

A disparidade de C100 em relação aos demais tratamentos podem estar relacionada a composição do revestimento, sendo que este é composto exclusivamente do blend de cerca de coco que é um material hidrofóbico não contendo NFC/MFC's nem tensoativo que são materiais com características hidrofílicas.

Estes resultados vão de encontro com os resultados obtidos por Ren et al. (2019) onde os autores utilizando emulsões contendo cera de soja avaliaram que o aumento da gramatura não resultou em uma diminuição significativa do número de Cobb. Rhim e Kim., (2009) ao utilizarem imagens de microscopia eletrônica destacam que a redução do número de Cobb desses tipos de revestimento quando comparados com papéis não revestidos se deve ao fato de que os revestimentos cobrem os poros presentes na superfície dos papéis, impedindo que a água seja absorvida.

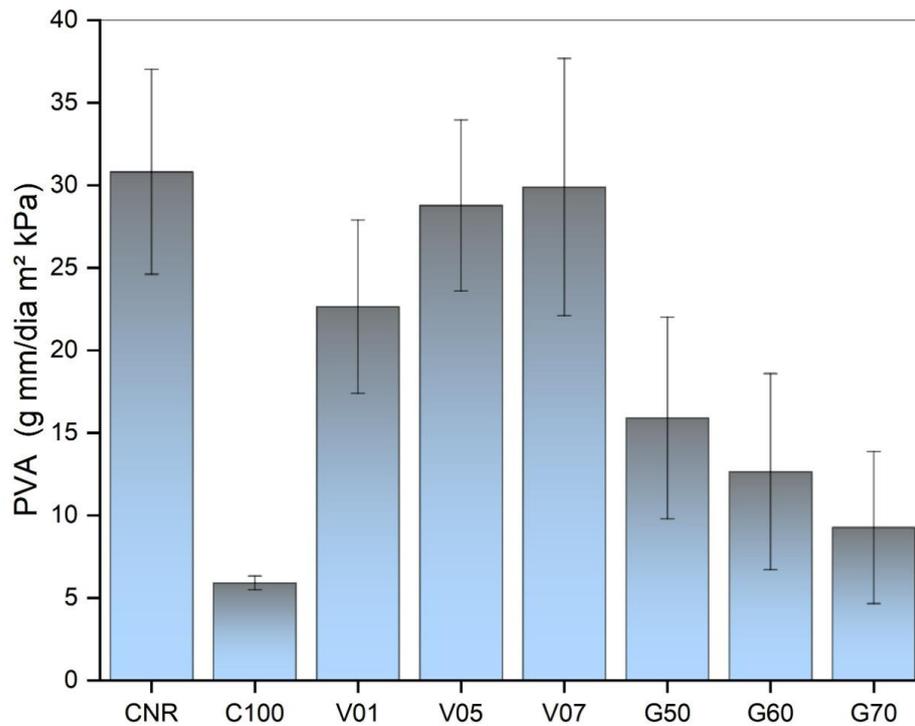
### **3.4 Permeabilidade ao vapor de água**

A permeabilidade ao vapor de água está diretamente ligada à garantia da estabilidade e segurança dos alimentos utilizados nela, pois a água está relacionada a processos de degradação dos mesmos. (Aloui & Khwaldia, 2017). Os valores obtidos nas amostras para a Taxa de permeabilidade ao vapor d'água (TPVA) e permeabilidade ao vapor de água (PVA) estão expostos nas Figuras 4 e 5 respectivamente:

**Figura 4:** Valores obtidos para a TPVA.

CNR: Controle não revestido; C100: Controle 100% blend de cera de coco; V01: Velocidade de secagem de 0,1 cm/s; V05: Velocidade de secagem de 0,5 cm/s; V07: Velocidade de secagem de 0,7 cm/s; G50: Gramatura de 50 g/m<sup>2</sup>; G60: Gramatura de 60 g/m<sup>2</sup> e G70: Gramatura de 70 g/m<sup>2</sup>.

Do autor (2023).

**Figura 5:** Valores obtidos para a PVA

CNR: Controle não revestido; C100: Controle 100% blend de cera de coco; V01: Velocidade de secagem de 0,1 cm/s; V05: Velocidade de secagem de 0,5 cm/s; V07: Velocidade de secagem de 0,7 cm/s; G50: Gramatura de 50g/m<sup>2</sup>; G60: Gramatura de 60g/m<sup>2</sup> e G70: Gramatura de 70g/m<sup>2</sup>.

Do autor (2023).

Ao analisar os valores obtidos pode-se observar que todos os tratamentos reduziram tanto o valor do TPVA quanto do PVA, sendo que o C100 mostrou a maior redução tanto do TPVA quanto do PVA ~81% e ~80% respectivamente, este resultado está relacionado ao caráter hidrofóbico do blend de cera de coco. Este comportamento vai de encontro com os descritos por Hamdani et al. (2020) observou que papéis recobertos com zeína de milho mostraram maiores reduções nos valores de PVA quando comparados com papéis em que foram utilizadas emulsões de zeína e quitosana.

Nos tratamentos em que houve variação da velocidade foi possível avaliar que conforme se aumentou a velocidade da passagem da luz UV o recobrimento se mostrou menos eficaz na retenção da passagem do vapor de água, indicando que passagem mais rápida da luz UV resulta em um recobrimento com maior presença de poros devido ao reduzido tempo de ação da luz sobre a superfície.

Para os tratamentos com variação de gramatura foi observado que o aumento da gramatura resultou em maiores reduções do TPVA quanto do PVA, sendo que G70 mostrou a melhor performance quando comparado com CNR sendo de ~76% para o TPVA e ~70% para o PVA.

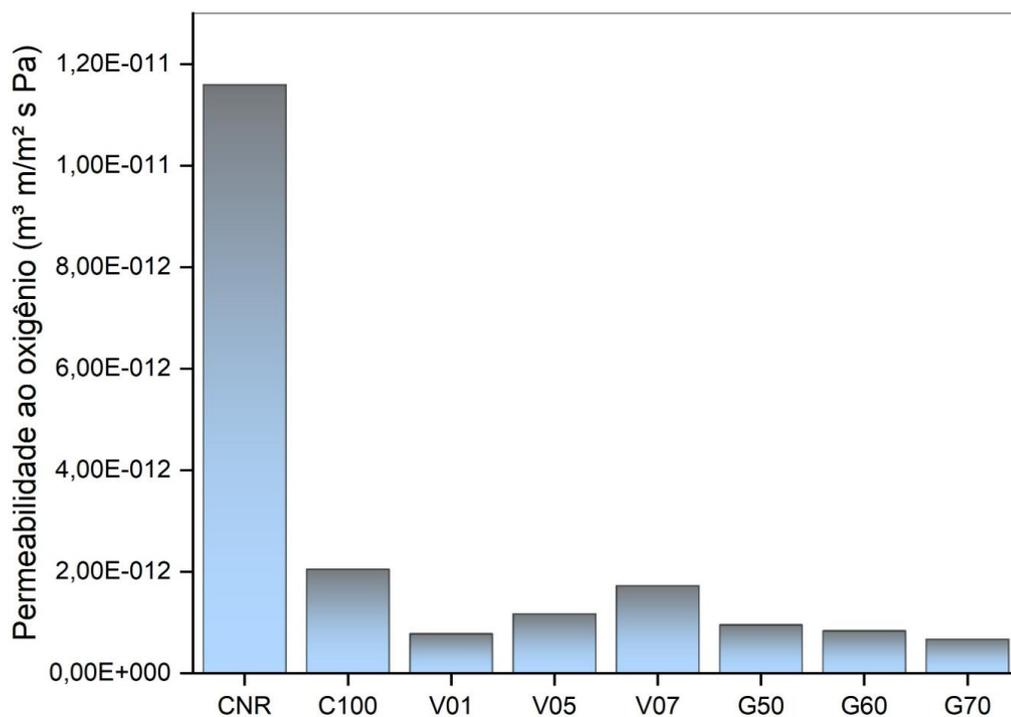
Galus and Kadzińska., (2016) similarmente observaram que maiores gramaturas de papéis recobertos com emulsões de whey protein e óleo de noz tiveram melhor performance devido a presença da fase hidrofílica quando comparada com papéis recoberto somente com whey protein e papéis não recobertos.

### 3.5 Permeabilidade ao oxigênio

Quando papeis são utilizados como embalagens é de imprescindível importância avaliar a interação do produto embalado com o oxigênio pois sua permeabilidade excessiva através da embalagem pode acelerar a deterioração e, conseqüente a redução do prazo de validade destes produtos (Mujtaba et al., 2022). Um produto alimentício rico em óleo em uma embalagem permeável ao oxigênio sofre mudanças de cor e sabor devido à oxidação lipídica (Moysiadi et al., 2004). Além disso, a permeabilidade ao O<sub>2</sub> leva a um extenso crescimento microbiano dentro da embalagem, o que causa deterioração do produto (Taherimehr et al. 2021).

Os valores para a permeabilidade ao oxigênio dos papéis estão representados na figura 6 abaixo:

**Figura 6:** Valores para a permeabilidade ao oxigênio dos papéis revestidos.



CNR: Controle não revestido; C100: Controle 100% blend de cera de coco; V01: Velocidade de secagem de 0,1 cm/s; V05: Velocidade de secagem de 0,5cm/s; V07: Velocidade de secagem de 0,7 cm/s; G50: Gramatura de 50g/m²; G60: Gramatura de 60g/m² e G70: Gramatura de 70g/m².

Do autor (2023).

Ao avaliar os valores da permeabilidade dos papéis ao oxigênio foi possível observar que todos os tratamentos mostraram boa performance em relação a redução da permeabilidade ao oxigênio. Dentre todos os tratamentos realizados G70 obteve a maior redução da passagem de oxigênio (~94%) enquanto C100 mostrou reduções de (~82%) sendo o tratamento em que foi encontrada a menor redução a passagem do oxigênio.

Foi possível observar que nos tratamentos onde se variou a velocidade da passagem da luz UV foi notado que da mesma forma que para a PVA e TPVA ao se passar a fonte de luz UV sobre os papéis com maior velocidade não resultou em melhora na propriedade de barreira avaliada. Tal comportamento pode estar relacionado com o pouco tempo de exposição da superfície a luz UV resultando na não remoção total da água da emulsão.

Para a variação de gramatura foi observado que G70 mostrou a maior redução da permeabilidade ao oxigênio, indicando que a presença das nanofibras de celulose e tensoativo pode ter interagido com as moléculas de oxigênio onde o mesmo pode ter ficado retido nas regiões polares dessas moléculas o que pode explicar a melhor performance quando comparados com C100.

Utilizando os valores destacados por Wang et al. (2018) podemos classificar todos os recobrimentos obtidos como sendo de alta barreira ao oxigênio, e podendo ser comparados com materiais utilizados nas embalagens de cafés e amendoins que precisam de materiais com baixa permeabilidade ao oxigênio devido ao seu caráter oxidativo.

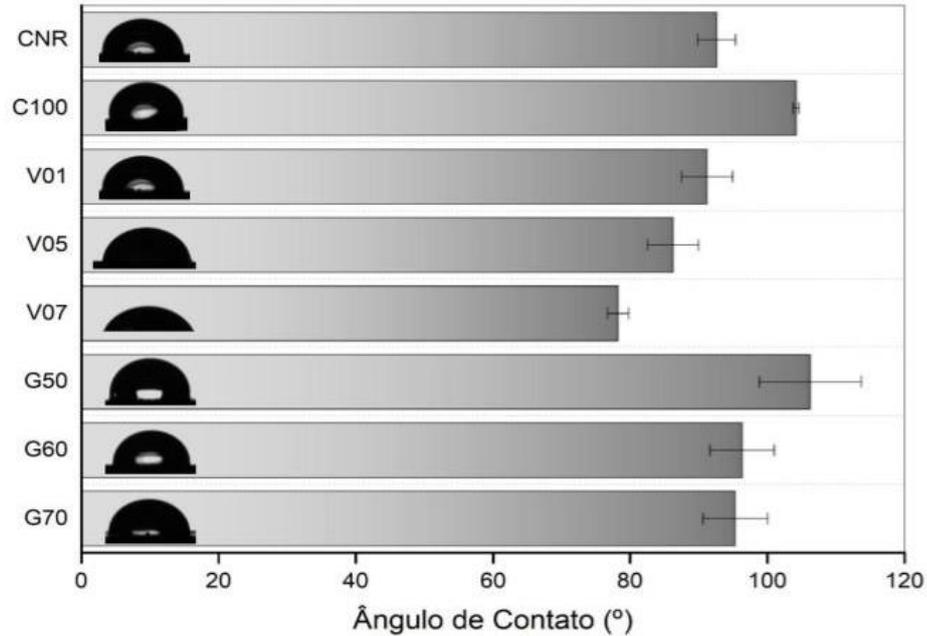
### **3.6 Ângulo de contato, molhabilidade e energia livre de superfície**

A análise do ângulo de contato de da molhabilidade é utilizado para determinar a hidrofilicidade e hidrofobicidade de um determinado material utilizado para embalagem (Galus and Kadzińska, 2016).

Avaliar energia livre de superfície permite determinar a energia em excesso na superfície de um sólido e pode ser correlacionada com a adesão entre diferentes materiais, em função das proporções entre energia polar ou dispersiva (Tanzadeh e Shafabakhsh, 2020; Yongabi et al., 2020).

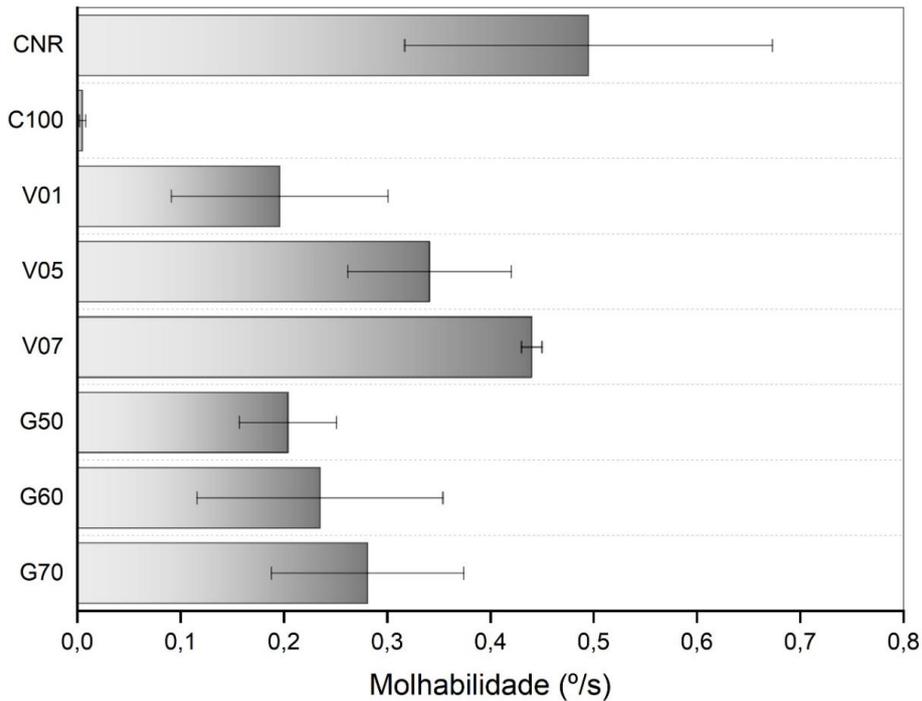
Os valores obtidos para o ângulo de contato, molhabilidade e energia livre de superfície estão expostos nas Figuras 7, 8 e 9.

**Figura 7:** Valores para o ângulo de contato.

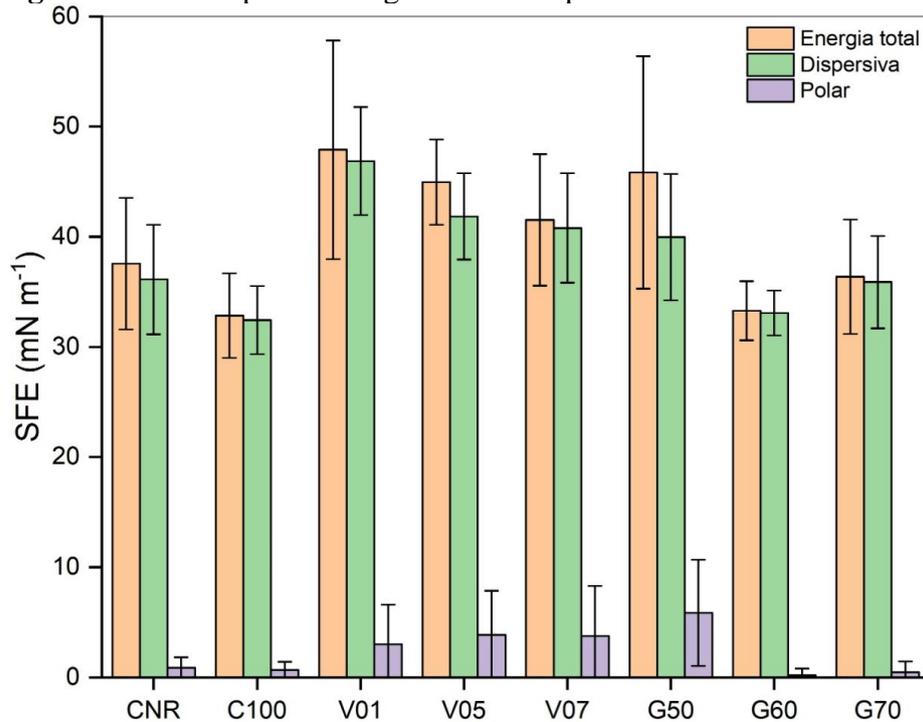


CNR: Controle não revestido; C100: Controle 100% blend de cera de coco; V01: Velocidade de secagem de 0,1 cm/s; V05: Velocidade de secagem de 0,5cm/s; V07: Velocidade de secagem de 0,7 cm/s; G50: Gramatura de 50g/m<sup>2</sup>; G60: Gramatura de 60g/m<sup>2</sup> e G70: Gramatura de 70g/m<sup>2</sup>.  
Do autor (2023).

**Figura 8:** Valores para a molhabilidade.



CNR: Controle não revestido; C100: Controle 100% blend de cera de coco; V01: Velocidade de secagem de 0,1 cm/s; V05: Velocidade de secagem de 0,5cm/s; V07: Velocidade de secagem de 0,7 cm/s; G50: Gramatura de 50g/m<sup>2</sup>; G60: Gramatura de 60g/m<sup>2</sup> e G70: Gramatura de 70g/m<sup>2</sup>.  
Do autor (2023).

**Figura 9:** Valores para a energia livre de superfície.

CNR: Controle não revestido; C100: Controle 100% blend de cera de coco; V01: Velocidade de secagem de 0,1 cm/s; V05: Velocidade de secagem de 0,5 cm/s; V07: Velocidade de secagem de 0,7 cm/s; G50: Gramatura de 50 g/m<sup>2</sup>; G60: Gramatura de 60 g/m<sup>2</sup> e G70: Gramatura de 70 g/m<sup>2</sup>.

Do autor (2023).

Os valores obtidos para o ângulo de contato de V01, V05 e V07 foram de ~91, 86 e 78° respectivamente mostraram que estes tratamentos diminuíram o valor do ângulo de contato da superfície quando comparados com CNR que obteve valores de ângulo de contato ~92°, indicando que mesmo com a presença do blend de ceras vegetais que possui características hidrofóbicas não foi capaz de aumentar a hidrofobicidade da superfície.

Este comportamento pode estar diretamente ligado ao fato de que ao se aumentar a velocidade da passagem da luz UV esta terá menos tempo para energizar as moléculas de água presente nas emulsões fazendo com que a superfície resultante tenha uma maior hidrofobicidade.

Em relação aos tratamentos em que se variou a gramatura do revestimento observou-se que G50 com ~106° foi o que apresentou o maior valor para o ângulo de contato podendo ser considerado uma superfície hidrofóbica, já G60 e G70 mostraram valores semelhantes ~95° se aproximando mais dos valores observados em CRN. Este comportamento pode ser explicado pois ao aumentar a gramatura dos revestimentos consequentemente se aumenta a quantidade de tensoativo presentes na superfície dos papéis, resultando em maior interação com água como mostrado por Chiu et al. (2017) onde os autores ao adicionar o tensoativo tween 20 a superfícies recobertas com ceras observou redução nos valores do ângulo de contato.

O tratamento C100 mostrou valor para o ângulo de contato de  $\sim 104^\circ$  o que vai de encontro com os valores encontrados por Fei et al. (2021) onde os autores desenvolveram ceras a base de óleo de soja a fim de se desenvolver um substituto para a parafina.

Em relação à energia livre de superfície foi possível observar que C100, G60 e G70 mostram uma menor energia livre de superfície quando comparados com CNR, Zhang et al. (2017) destacam que esse comportamento está relacionado a rugosidade das superfícies pois os tratamentos em questão por terem sido aqueles com mais ciclos de recobrimento, pode ter gerado as superfícies com maior número de irregularidades.

Para os tratamentos V01, V05, V07 e G50 quando comparados com CNR mostram aumento na energia livre de superfície, sendo possível destacar que os tratamentos destacados por mostrarem valores de energia de superfície maiores que 40 mN/m podem apresentar uma melhor printabilidade (Ozcan et al., 2020)

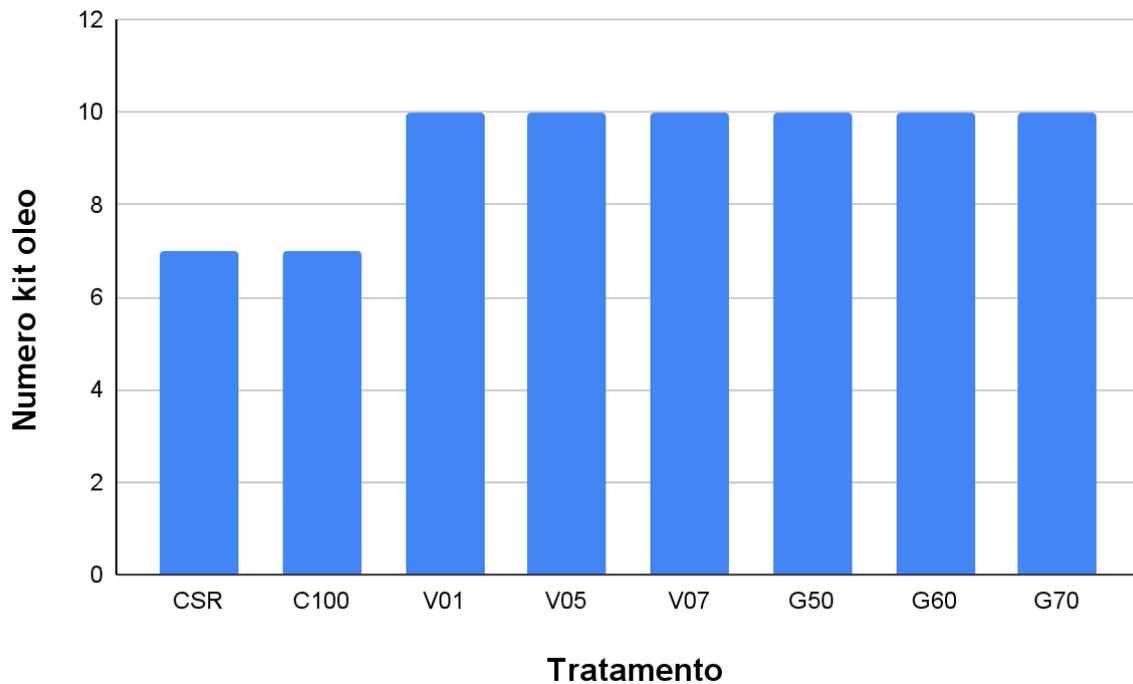
### **3.7 Resistência a graxas (kit óleo)**

As superfícies oleofílicas são aquelas que possuem maior afinidade com óleos e gorduras do que com água. O fenômeno de afinidade por óleo em papel cartão apresenta semelhanças com o fenômeno de hidrofobicidade/hidrofilicidade. A permeação de óleo na superfície do cartão geralmente ocorre por fluxo capilar através de poros ou cavidades (Andersson et al., 2002; Roberts, 2005).

Além disso, a natureza oleofílica da celulose contribui ainda mais para a propriedade de absorção de óleo do papel, diminuindo o uso efetivo de embalagens à base de papel (Mujtaba et al., 2022).

Os valores obtidos para a resistência a graxas são apresentados na figura 10 abaixo:

**Figura 10:** Valores para a PVA nas amostras com variação de velocidade.



CNR: Controle não revestido; C100: Controle 100% blend de cera de coco; V01: Velocidade de secagem de 0,1 cm/s; V05: Velocidade de secagem de 0,5 cm/s; V07: Velocidade de secagem de 0,7 cm/s; G50: Gramatura de 50g/m<sup>2</sup>; G60: Gramatura de 60g/m<sup>2</sup> e G70: Gramatura de 70g/m<sup>2</sup>.  
Do autor (2023).

A análise de resistência à graxas mostrou que C100 não adicionou resistência à graxas resistindo ao kit 7 que também foi o kit resistido por CNR, Kim et al. (2012) destacam que revestimentos com resistência entre o kit 6 e 7 podem ser aceitos na maioria das aplicações onde se precisa de resistência à graxas.

Todos os outros tratamentos mostraram melhoria na resistência à graxas aumentando a resistência até o kit 10, Paul e Heredia-Guerrero (2021) mostram diversos revestimentos feitos à base de biopolímeros e sua resistência à graxas, e ao observar os dados expostos possível observar que poucos revestimentos conseguem resistir acima do kit 10 fazendo ser possível afirmar que os revestimentos presentes neste trabalho podem ser considerados boa barreira a graxas.

#### 4. Conclusão

Os resultados apresentados neste trabalho indicam que o papel cartão pode ser modificado para se tornar hidrofóbicos, oleofóbicos e resistentes a passagem de oxigênio através da aplicação de revestimentos feitos a partir de emulsões que são ambientalmente amigáveis por processo de revestimento por haste a partir de blend de ceras de coco e nanofibras de celulose.

Materiais sustentáveis, econômicos e ecologicamente compatíveis são necessários para aplicações de embalagens, uma vez que embalagens plásticas representam uma grande parte dos resíduos terrestres e oceânicos. Novos processos para a modificação de papel cartão e outros produtos celulósicos biocompatíveis e ambientalmente menos prejudiciais abrem novas oportunidades para o desenvolvimento de materiais de embalagem à base de materiais biológicos que possam desafiar o desempenho e custo de materiais de embalagem de origem petrolífera.

Foi possível concluir que o aumento da gramatura dos revestimentos mostrou melhores propriedades de barreira quando comparados com o aumento da velocidade de passagem da luz UV.

#### 5. Agradecimentos

Os autores agradecem ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira (PPGCTM) da Universidade Federal de Lavras (UFLA) por fornecer material de estudo e infraestrutura. Agradecemos ao Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) da UFLA por obter imagens de microscopia eletrônica. Os autores também agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) por fornecer bolsas de pesquisa. A pesquisa foi financiada pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG).

#### 6. Referências

Aloui, H., Khwaldia, K. (2017). Effects of coating weight and nanoclay content on functional and physical properties of bionanocomposite-coated paper. *Cellulose*, 24, 4493–4507. <http://dx.doi.org/10.1007/s10570-017-1436-1>.

Andersson, C., Ernstsson, M., Järnström, L., 2002. Barrier properties and heat sealability/failure mechanisms of dispersion-coated paperboard. *Package. Technol. Sci.* 15, 209–224

Arantes, A.C.C., Silva, L.E., Wood, D.F., Almeida, C.G., Tonoli, G.H.D., Oliveira, J.E., Silva, J.P., Williams, T.G., Orts, W.J., Bianchi, M.L., 2019. Bio-based thin films of cellulose nanofibrils and magnetite for potential application in green electronics. **Carbohydr. Polym.** 207, 100–107. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.11.081>.

ASTM Standard, 2005. ASTM D3285–93, Standard Test Method for Water Absorptiveness of Nonbulbous Paper and Paperboard (Cobb Test).

ASTM Standard, 2012. E-104–02, Standard Practice for Maintaining Constant Relative Humidity by Means of Aqueous Solutions. ASTM Standard, 2016a.

ASTM E-96, Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials.

ASTM Standard, 2022. ASTM D7490–13, Standard Test Method for Measurement of the Surface Tension of Solid Coatings, Substrates, and Pigments using Contact. Angle Measurements.

Chausali, N., Saxena, J., Prasad, R., 2022. Recent trends in nanotechnology applications of bio-based packaging. **J. Agric. Food Res.** 7, 100257.

Cheng, H., Xu, H., McClements, D.J., Chen, L., Jiao, A., Tian, Y., 2022. Recent advances in intelligent food packaging materials: principles, preparation and applications. **Food Chem.** 375, 131738.

Chiu, Y. C., Jenks, M. A., Richards-Babb, M., Ratcliff, B. B., Juvik, J. A., & Ku, K. M. (2017). Demonstrating the effect of surfactant on water retention of waxy leaf surfaces. **Journal of Chemical Education**, 94(2), 230-234.

De Feo, G., Ferrara, C., Minichini, F., 2022. Comparison between the perceived and actual environmental sustainability of beverage packagings in glass, plastic, and aluminium. **J. Clean. Prod.** 333, 130158.

Galus, S., & Kadzińska, J. (2016). Whey protein film with rapeseed oil. **Food Technology and Biotechnology**, 54(1), 78–89. <http://dx.doi.org/10.17113/ftb.54.01.16.3889>.

Hamdani, S.S., Li, Z., Rabnawaz, M., Kamdem, D.P., Khan, B.A., 2020. Chitosan–Graft–Poly (dimethylsiloxane)/Zein coatings for the fabrication of environmentally friendly oil-and water-resistant paper. **ACS Sustain. Chem. Eng.** 8, 5147–5155

Innocentini, M.D. de Mello & Formigoni, C.E. (2023): Rapid pressure-decay technique for determining the O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> permeability coefficients of polymeric films considering the gas compressibility effect, **Chemical Engineering Communications**, DOI: 10.1080/00986445.2023.2189108

Jain, R., Tiwari, A., 2015. Biosynthesis of planet friendly bioplastics using renewable carbon source. **J. Environ. Health Sci. Eng.** 13, 1–5.

Kim, S. and Peterson, S.C. (2012). Development of degradable polymer composites from starch and poly(ethyl cyanoacrylate). **Polymer Composites** 33: 904–911.

- Liu, Y., Ahmed, S., Sameen, D.E., Wang, Y., Lu, R., Dai, J., 2021. A review of cellulose and its derivatives in biopolymer-based for food packaging application. **Trends Food Sci. Technol.** 112, 532–546
- Luzi, F., Torre, L., Kenny, J.M., Puglia, D., 2019. Bio-and fossil-based polymeric blends and nanocomposites for packaging: structure–property relationship. **Materials** 12, 471.
- Mendonça, M., Dias, M.C., Martins, C.C.N., Duraes, A.F.S., Damasio, R.A.P., Tonoli, G.H. D., 2022. Alkaline pretreatment facilitate mechanical fibrillation of unbleached cellulose pulps for obtaining of cellulose micro/nanofibrils (MFC). **J. Nat. Fibers** 1–17. <https://doi.org/10.1080/15440478.2022.2092252>.
- Moeini, A., Germann, N., Malinconico, M., Santagata, G., 2021. Formulation of secondary compounds as additives of biopolymer-based food packaging: a review. **Trends Food Sci. Technol.** 114, 342–354.
- Morais, J. M., David Henrique dos Santos, O., Delicato, T., Azzini Gonçalves, R., & Alves da Rocha-Filho, P. 2006. Physicochemical Characterization of Canola Oil/Water Nano-emulsions Obtained by Determination of Required HLB Number and Emulsion Phase Inversion Methods. **Journal of Dispersion Science and Technology**, 27(1), 109–115. doi:10.1081/dis-200066829
- Moyssiadi, T., Badeka, A., Kondyli, E., Vakirtzi, T., Savvaidis, I., Kontominas, M.G., 2004. Effect of light transmittance and oxygen permeability of various packaging materials on keeping quality of low fat pasteurized milk: chemical and sensorial aspects. *Int. Dairy J.* 14, 429–436.
- Mujtaba, M., Lipponen, J., Ojanen, M., Puttonen, S., & Vaittinen, H. (2022). Trends and challenges in the development of bio-based barrier coating materials for paper/cardboard food packaging; a review. **Science of the total environment**, 851, 158328.
- Nilsen-Nygaard, J., Fernández, E.N., Radusin, T., Rotabakk, B.T., Sarfraz, J., Sharmin, N., 2021. Current status of biobased and biodegradable food packaging materials: impact on food quality and effect of innovative processing technologies. **Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.** 20, 1333–1380.
- Ong, H.-T., Samsudin, H., Soto-Valdez, H., 2022. Migration of endocrine-disrupting chemicals into food from plastic packaging materials: an overview of chemical risk assessment, techniques to monitor migration, and international regulations. **Crit. Rev. Food Sci. Nutr.** 62, 957–979
- Ozcan, A., Kandirmaz, E.A., 2020. Natural ink production and printability studies for smart food packaging. **Color Res. Appl.** 45, 495–502. <https://doi.org/10.1002/col.22488>.
- Paul, U. C., & Heredia-Guerrero, J. A. (2021). Paper and cardboard reinforcement by impregnation with environmentally friendly high-performance polymers for food packaging applications. **Sustainable Food Packaging Technology**, 281-304.
- Rastogi, V.K., Samyn, P., 2015. Bio-based coatings for paper applications. **Coatings** 5, 887–930.

Reichert, C.L., Bugnicourt, E., Coltelli, M.-B., Cinelli, P., Lazzeri, A., Canesi, I., et al., 2020. Biobased packaging: materials, modifications, industrial applications and sustainability. **Polymers** 12, 1558

Ren, K., Fei, T., Metzger, K., & Wang, T. (2019). Coating performance and rheological characteristics of novel soybean oil-based wax emulsions. **Industrial Crops and Products**, 140, 111654. doi:10.1016/j.indcrop.2019.111654

Rhim, J.-W., & Kim, J.-H. (2009). Properties of Poly(lactide)-Coated Paperboard for the Use of 1-Way Paper Cup. **Journal of Food Science**, 74(2), E105–E111. doi:10.1111/j.1750-3841.2009.01073.x

Robertson, G. L. (2005). Food packaging: principles and practice. **CRC press**.

Shen, M., Huang, W., Chen, M., Song, B., Zeng, G., Zhang, Y., 2020. (Micro) plastic crisis: unignorable contribution to global greenhouse gas emissions and climate change. **J. Clean. Prod.** 254, 120138

Taherimehr, M., YousefniaPasha, H., Tabatabaeekolour, R., Pesaranhajiabbas, E., 2021. Trends and challenges of biopolymer-based nanocomposites in food packaging. **Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.** 20, 5321–5344.

Tanzadeh, R., Shafabakhsh, G., 2020. Surface free energy and adhesion energy evaluation of modified bitumen with recycled carbon black (micro-nano. from gases and petrochemical waste. **Constr. Build. Mater.** 245, 118361 <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118361>

Tonoli, G.H.D., Rodrigues Filho, U.P., Savastano Júnior, H., Bras, J., Belgacem, M.N., Lahr, F.A.R., 2009. Cellulose modified fibres in cement-based composites. **Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf.** 40, 2046–2053. <https://doi.org/10.1016/j>.

Zhang, Z., Ha, M.Y., Jang, J., 2017. Contrasting water adhesion strengths of hydrophobic surfaces engraved with hierarchical grooves: lotus leaf and rose petal effects. **Nanoscale** 9, 16200–16204.

Wang, J., Gardner, D. J., Stark, N. M., Bousfield, D. W., Tajvidi, M., & Cai, Z. (2018). Moisture and oxygen barrier properties of cellulose nanomaterial-based films. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, 6(1), 49-70.

Weligama Thuppahige, V.T., Karim, M.A., 2022. A comprehensive review on the properties and functionalities of biodegradable and semi biodegradable food packaging materials. **Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.** 21, 689–718.

Yongabi, D., Khorshid, M., Gennaro, A., Jookan, S., Duw´e, S., Deschaume, O., LosadaP´erez, P., Dedecker, P., Bartic, C., Wübbornhorst, M., Wagner, P., 2020. QCM-D study of time-resolved cell adhesion and detachment: effect of surface free energy on eukaryotes and prokaryotes. **ACS Applied Materials Interfaces** 12, 18258–18272 <https://dx.doi.org/10.1021/acsami.0c00353>.



## 5 CONCLUSÕES DA DISSERTAÇÃO

O uso generalizado de materiais plásticos pela humanidade está inevitavelmente causando sérios danos ao meio ambiente. Esses resíduos acabam poluindo nossos oceanos, rios, florestas e ecossistemas, causando danos irreversíveis à vida marinha e terrestre. Além disso, a produção de plástico envolve a extração de recursos naturais e o consumo de energia, contribuindo para a emissão de gases de efeito estufa e o aquecimento global. Diante desses desafios ambientais, é essencial intensificar as pesquisas e investir em materiais alternativos sustentáveis, biodegradáveis e de baixo impacto ambiental que possam substituir os plásticos tradicionais.

Com isso o artigo produzido nesta pesquisa buscou trazer a emulsão de blend de ceras vegetais e nanofibrilas de celulose como uma nova alternativa a utilização de materiais de fontes não renováveis em revestimento de papel cartão. O artigo buscou avaliar como variações em diferentes parâmetros tecnológicos afetam as propriedades de barreira dos papéis cartão revestidos com as emulsões.

Ao analisar a variação de gramatura dos revestimentos foi possível avaliar que o aumento da gramatura não resultou em uma melhoria direta das propriedades de barreira dos papéis revestidos sendo que os papéis produzidos com 50g/m<sup>2</sup> obtiveram melhores propriedades de energia livre de superfície, ângulo de contato e molhabilidade e as outras propriedades avaliadas estes papéis obtiveram performance muito próxima aos papéis com gramaturas de 60 e 70 g/m<sup>2</sup>, indicando que esta gramatura seria a mais interessante para aplicações na indústria devido à menor uso de material de recobrimento.

A avaliação da variação da velocidade de cura UV dos papéis mostrou que o aumento da velocidade possui um efeito indesejado em relação às propriedades de barreiras dos papéis cartão, onde ao se secar utilizando a maior velocidade de 0,7 cm/s os papéis mostraram as piores propriedades de barreira, de maneira análoga ao se passar a luz UV com velocidade de 0,1 cm/s foi possível se obter os papéis com as melhores propriedades de barreira.

Como sugestão para futuras sobre o tema em questão, poderiam ser realizadas análises com papéis com menores gramaturas a fim de se avaliar se é possível conseguir as mesmas propriedades de barreira utilizando-se menos material de recobrimento. Poderia ser estudado a utilização de nanofibrilas de fonte de celulose não branqueada para a produção das emulsões. Outra possibilidade pensando a redução dos custos em processos industriais seria a utilização de microfibras de celulose para produzir as emulsões.