



LAYS CAMILA MATOS

**AVALIAÇÃO DA INCORPORAÇÃO DE
NANOFIBRILAS CELULÓSICAS,
NANOARGILA E EMULSÃO DE CERAS NA
CONFECCÃO DE EMBALAGENS
MULTICAMADAS**

**LAVRAS – MG
2018**

LAYS CAMILA MATOS

**AVALIAÇÃO DA INCORPORAÇÃO DE NANOFIBRILAS
CELULÓSICAS, NANOARGILA E EMULSÃO DE CERAS NA
CONFECÇÃO DE EMBALAGENS MULTICAMADAS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Biomateriais, área de concentração em Produtos e Nanoprodutos Alimentícios, para a obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Gustavo Henrique Denzin Tonoli

Orientador

Prof. Dr. José Manoel Marconcini

Coorientador

LAVRAS–MG

2018

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

Matos, Lays Camila.

Avaliação da incorporação de nanofibrilas celulósicas,
nanoargila e emulsão de ceras na confecção de embalagens
multicamadas / Lays Camila Matos. - 2017.

82 p.: il.

Orientador: Gustavo Henrique Denzin Tonoli.

Coorientador: José Manoel Marconcini.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de
Lavras, 2017.

Bibliografia.

1. Papéis multicamadas. 2. Nanoestruturas. 3. Hidrofobicidade.
4. Emulsão de ceras. 5. Propriedades de barreira ao vapor de água.
I. Tonoli, Gustavo Henrique Denzin. II. Marconcini, José Manoel.
III. Título.

LAYS CAMILA MATOS

**AVALIAÇÃO DA INCORPORAÇÃO DE NANOFIBRILAS
CELULÓSICAS, NANOARGILA E EMULSÃO DE CERAS NA
CONFECÇÃO DE EMBALAGENS MULTICAMADAS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Biomateriais, área de concentração em Produtos e Nanoprodutos Alimentícios, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 01 de setembro de 2017.

Prof. Dr. Mario Guimarães Junior	CEFET/ARAXÁ
Profa. Dra. Elisângela Elena N. Carvalho	UFLA
Prof. Dr. Tiago José Pires de Oliveira	UFLA

Prof. Dr. Gustavo Henrique Denzin Tonoli
Orientador

LAVRAS – MG
2018

“É sempre melhor quando a gente sabe que não anda sozinho.”

AGRADECIMENTOS

Antes de qualquer coisa, quero agradecer a Deus, pela vida, pela força e coragem durante toda esta longa caminhada, tornando possível a concretização de um sonho.

Aos meus pais, Marlene e Antônio Claret, meus infinitos agradecimentos por sempre me apoiarem. Tudo isso foi possível porque vocês me fizeram pessoa de bem, honrada e souberam me guiar até aqui.

Às minhas irmãs, Karina e Fabiana, pela amizade e por me tornarem capaz de enfrentar novos desafios, sabendo que vocês estarão sempre ao meu lado.

Às minhas sobrinhas, Antônia e Sophia, pelo amor incondicional e pelos infinitos momentos de alegria e descontração.

Ao Denis, meu namorado, pela paciência, apoio e principalmente pelo carinho.

Ao professor Gustavo, pela paciência, dedicação e incentivo na orientação deste trabalho, sem sua estimada ajuda não se tornaria possível a conclusão deste. Agradeço ainda pela oportunidade, confiança e por todo conhecimento adquirido neste processo.

Ao professor José Marconcini pela coorientação e aos professores Mário e Elisângela, membros da banca examinadora, pelo tempo e experiência concedidos para apreciação desse trabalho.

Aos amigos da Nanotecnologia Florestal (5ª série) pelas trocas de experiência, momentos de lazer e apoio, sem vocês esta etapa seria ainda mais difícil.

Aos meus amigos que fiz durante a vida, obrigada pelo apoio e amizade.

À CAPES e ao Programas Pós-graduação em Engenharia de Biomateriais pela oportunidade de realizar esta pesquisa.

Muito obrigada!!!

RESUMO

Neste trabalho, objetivou-se avaliar os efeitos do revestimento por deposição de camadas de nanofibrilas celulósicas, nanoargila e emulsões de cera de abelha e carnaúba na gramatura, espessura, permeabilidade ao vapor de água e molhabilidade de papéis *kraft*. As suspensões foram depositadas por espatulagem sobre o papel *kraft* de gramatura 60g/m² até atingir gramatura de 80g/m², onde foram produzidos tratamentos contendo apenas camadas de nanofibrilas celulósicas (NF) e camadas de nanoargila (MMT), tratamentos com camadas de nanofibrilas celulósicas sobrepostas por camadas de emulsão de cera de carnaúba (NF/EC) e de abelha (NF/EA), tratamentos com camadas de nanoargila também sobrepostas por camadas de emulsão de ceras de carnaúba (MMT/EC) e de abelha (MMT/EA) e tratamentos apenas com as emulsões das ceras (EC e EA). Os tratamentos foram comparados com os papéis *kraft* de 60 g/m² (Ref 60) e de 80 g/m² (Ref 80). As imagens eletrônicas de varredura da superfície e da sessão transversal dos papéis dos tratamentos mostraram uma redução significativa dos espaços vazios presentes no papel referência (60 g/m²). Com a aplicação da camada de emulsão das ceras, observou-se em EC e EA uma redução de 87% e 69% na permeabilidade ao vapor d'água (PVA) do papel de 60 g/m², respectivamente. Quando comparados ao papel de 80 g/m² essa redução no PVA foi ainda maior (96% e 90%, respectivamente). Quando as camadas de emulsões foram associadas a camadas de nanoargila (MMT/EC = 2,3 g.mm/dia.m².KPa e MMT/EA = 4,4 g.mm/dia.m².KPa) estas obtiveram melhores resultados de PVA do que quando associadas a camadas de nanofibrilas celulósicas (NF/EC = 5,2 g.mm/dia.m².KPa e NF/EA = 6,8 g.mm/dia.m².KPa) para PVA. Quanto à molhabilidade dos papéis, apenas EA, MMT/EA e NF/EA atingiram hidrofobicidade, com ângulos de contato igual a 98,9°, 98,7° e 93,6°. Contudo, os resultados mostraram como as camadas de emulsão de ceras de carnaúba e abelha atuaram na melhoria da hidrofobicidade e das propriedades de barreira ao vapor de água de papéis multicamadas, e como a combinação com camadas de nanofibrilas celulósicas e de nanoargila influenciam nessas propriedades.

Palavras-chave: Papéis multicamadas. Nanoestruturas. Hidrofobicidade. Emulsão de ceras. Propriedades de barreira ao vapor de água.

ABSTRACT

The objective of this work was to evaluate the effects of coating by deposition of cellulose nanofibrils, nanoargila and wax emulsion of bee and carnauba in the grammage, thickness, water vapor permeability and wettability of *kraft* papers. The suspensions were deposited by spatulation on *kraft* paper of 60 g/m² until they reached a grammage of 80 g/m², where treatments containing only layers of cellulose nanofibrils (NF) and layers of nanoargila (MMT) were prepared, treatments with layers of cellulose nanofibrils overlaid by carnauba wax emulsion (NF/EC) and bee (NF/EA), treatments with layers of nanoargila also overlaid by emulsion layers of carnauba wax (MMT/EC) and bee wax (MMT/EA) and treatments with only the emulsions of the waxes (EC and EA). The treatments were compared with the *kraft* papers of 60 g/m² (Ref 60) and 80 g/m² (Ref 80). The scanning electron microscopy images of the surface and the cross sections showed a significant reduction of the voids present in the reference paper (60 g/m²). With the increase of the wax emulsion layer, EC and EA showed a reduction of 87% and 69% in the water vapor permeability (PVA) of 60 g/m² paper, respectively. When compared to the 80 g/m² paper, this reduction in PVA was even higher (96% and 90%, respectively). When the layers of emulsions were associated with layers of nanoargila (MMT/EC = 2.3 g.mm/dia.m².KPa and MMT/EA = 4.4 g.mm/dia.m².KPa) these obtained better PVA results than when associated with layers of cellulose nanofibrils (NF/EC = 5.2 g.mm/dia.m².KPa and NF/EA = 6.8 g.mm/dia.m².KPa) for PVA.. As for the wettability of the packages, only EA, MMT/EA and NF/EA reached hydrophobicity, with contact angles equal to 98.9°; 98.7 ° and 93.6 °. However, the results showed how the emulsion layers of carnauba and bee waxes have improved the hydrophobicity and water vapor barrier properties of multilayer papers, and how the combination with layers of cellulose nanofibrils and nanoargila influences these properties.

Keywords: Multilayer papers. Nanostructures. Hydrophobicity. Wax emulsion. Water vapor barrier properties.

SUMÁRIO

1	CONTEÚDO DA DISSERTAÇÃO	9
	PRIMEIRA PARTE	11
1	INTRODUÇÃO	11
2	OBJETIVOS	13
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1	Embalagens multicamadas	15
3.2	Materiais naturais para revestimento em papel	17
3.2.1	Nanofibrilas celulósicas	20
3.2.2	Nanoargilas – Montmorilonita	24
3.2.3	Cera de carnaúba	27
3.2.4	Cera de abelha	29
3.3	Emulsões	30
	REFERÊNCIAS	35
	SEGUNDA PARTE – ARTIGO	45
	ARTIGO 1 - INCORPORAÇÃO DE NANOMATERIAIS E EMULSÃO DE CERAS NO DESENVOLVIMENTO DE PAPÉISMULTICAMADAS	45
	TERCEIRA PARTE	81
1	CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES	81

1 CONTEÚDO DA DISSERTAÇÃO

A dissertação foi organizada em três partes. Na Primeira Parte, foram apresentados a introdução, os objetivos do trabalho e uma breve revisão bibliográfica sobre os principais tópicos abordados na presente pesquisa. A avaliação das informações dos tópicos apresentados nesta seção serviu de base para a definição dos experimentos conduzidos. Na Segunda Parte, foi apresentado o artigo sobre o efeito de nanofibrilas celulósicas, nanoargila e emulsão de ceras de carnaúba e abelha como camadas de revestimento em papéis multicamadas, bem como os materiais utilizados e as metodologias aplicadas, os resultados da caracterização física e das propriedades de barreira ao vapor de água e a discussão acerca dos resultados encontrados. Na Terceira Parte, estão apresentadas as conclusões e considerações finais sobre os principais resultados encontrados no artigo apresentado na segunda parte desta dissertação. Assim, essa pesquisa contribui para o entendimento das variáveis no processo de desenvolvimento de papéis multicamadas e também no entendimento na eficiência de cada material escolhido para este fim, onde o método escolhido para a formação dos papéis multicamadas foi o de deposição camada a camada por espatulagem dos materiais, e a escolha dos materiais (nanofibrilas celulósicas, nanoargila e ceras de abelha e carnaúba) feita pelas suas características em melhorar as propriedades de barreira ao vapor de água, hidrofobicidade das ceras e caráter sustentável de todos eles.

PRIMEIRA PARTE

1 INTRODUÇÃO

Embalagens de alimentos, de acordo com a Resolução RDC nº 259, de 20 de setembro de 2002 (BRASIL, 2002), é todo recipiente, pacote ou embalagem destinada a garantir a conservação e facilitar o transporte, distribuição, armazenamento e manuseio dos alimentos. A embalagem tem que preservar ao máximo a qualidade do produto, criando condições que minimizem as alterações químicas, bioquímicas e microbiológicas que venham a acontecer dentro da sua atmosfera, buscando aumentar a vida útil do produto.

A embalagem desempenha um papel fundamental na indústria alimentícia graças às suas múltiplas funções. Ela deve ser capaz de lidar com variações físicas (variação de temperatura e descargas eletrostáticas), esforços mecânicos (compressão e impacto), incidência de luz e poeira e contaminação por germes e bactérias, sem colocar em risco a qualidade do produto, desempenhando também o papel de barreira a gases, odores e umidade.

As embalagens podem ser classificadas quanto ao uso e quanto ao tipo, sendo que são classificadas quanto ao tipo em embalagens cartucho, mista, blister, latas, laminados, flexíveis, vidro e multicamadas. As embalagens multicamadas são formadas pela combinação de diferentes materiais sobrepostos em forma de camadas, onde cada camada desempenha uma função para preservar o alimento, sua qualidade e garantir a segurança alimentar ao consumidor.

Por ser um material de baixo custo, fácil produção, de origem renovável e reciclável, o papel é amplamente utilizado na fabricação de embalagens, porém alguns fatores como a alta permeabilidade ao vapor de água e a gases, baixa resistência à tração, baixa resistência à punctura e alta higroscopicidade limitam

seu uso e o colocam em desvantagem quando comparado a outros materiais como, por exemplo, metais e polímeros. Visando a contornar esses desafios tem-se adotado a técnica de revestimento do papel com aditivos a fim de melhorar suas propriedades.

Nanofibrilas celulósicas e nanoargilas tem grande potencial para serem aplicadas como aditivos no revestimento de papel, visando à melhoria das propriedades mecânicas do papel e conferindo propriedades de barreira à vapor de água e gases a ele. Os polímeros naturais também podem ser usados como revestimentos de barreira em materiais de embalagem de papel, eles são barreiras excelentes a gases e a aromas. Compostos de lipídios, como as ceras, são as substâncias eficientes para reduzir a permeabilidade à umidade de embalagens de papel e também podem ser usados como revestimento a fim de melhorar as propriedades de embalagens de papel.

Neste contexto, embalagens multicamadas de papel revestido com nanoestruturas, polímeros naturais e ceras podem resolver problemas com o armazenamento de produtos alimentícios (carnes, sementes, grãos, frutas, queijos) que exijam uma baixa permeabilidade ao vapor de água e a gases (O_2 e CO_2), inibição da atividade metabólica dentro da embalagem, baixa higroscopicidade e propriedades mecânicas adequadas para o seu armazenamento e distribuição. Uma embalagem ideal para esses tipos de produtos é aquela que garante que a atividade metabólica do produto no seu interior é inibida ao máximo possível, a fim de garantir sua conservação e evitar perdas qualitativas e quantitativas, durante o seu armazenamento e distribuição, sendo as embalagens de papel multicamadas uma opção para esse fim.

2 OBJETIVOS

Neste trabalho, objetivou-se avaliar o efeito da aplicação de camadas de nanofibrilas celulósicas, nanoargila e emulsão de ceras de carnaúba e abelha, bem como a combinação de camadas desses materiais nas propriedades hidrofóbicas e de barreira ao vapor de água de papéis para embalagem.

Entre os objetivos específicos destacam-se:

- a) Verificar o impacto da adição das camadas de nanofibrilas celulósicas, nanoargila, emulsão de ceras de carnaúba e abelha e da combinação dessas camadas sobre o papel na permeabilidade ao vapor de água;
- b) Verificar o impacto da adição das camadas de nanofibrilas celulósicas, nanoargila, emulsão de ceras de carnaúba e abelha e da combinação dessas camadas sobre o papel na molhabilidade;
- c) Verificar o impacto da adição das camadas de nanofibrilas celulósicas, nanoargila, emulsão de ceras de carnaúba e abelha e da combinação dessas camadas sobre o papel na sua morfologia através da microscopia eletrônica de varredura.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

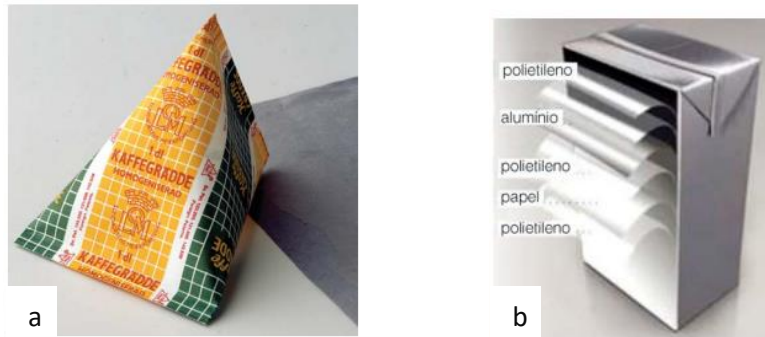
3.1 Embalagens multicamadas

Na busca para atender a todas as funções da embalagem a um custo mínimo e que resulte num produto competitivo, cresce, cada vez mais, a utilização de embalagens originadas de materiais combinados (DANTAS; GATTI; SARON, 2000).

As embalagens multicamadas têm por objetivo a integração de propriedades de diferentes materiais em uma única embalagem, de modo a atender às exigências de conservação, de proteção, de visual e custo do produto acondicionado. Elas possuem potencialidade de conjugar propriedades como transparência ou opacidade, resistência mecânica, rigidez ou flexibilidade, como também barreira contra gases e umidade, sendo que sua composição varia de acordo com o tipo de produto a ser embalado, necessidade de barreira e custo do material, bem como das combinações de propriedades e do nível de eficiência desejados (JORGE, 2013).

O primeiro registro do uso de uma embalagem multicamada surgiu com períodos de forte escassez de leite, durante a Segunda Grande Guerra. O problema de abastecimento de leite foi minimizado quando o empresário sueco Ruben Rausing desenvolveu uma embalagem tetraédrica, Figura 1a, empregando papel e plástico, selada a vácuo (TETRA PAK, 2017). Hoje, as embalagens cartonadas são constituídas por multicamadas de papel, plástico e alumínio, Figura 1b, e variam em tamanho, forma e maneira de abertura, as quais são escolhidas de acordo com o produto acondicionado.

Figura 1 - a) Primeira embalagem cartonada; b) Multicamadas de uma embalagem cartonada.



Fonte: Tetra Pak (2017).

Na embalagem Tetra Pak fica evidente como cada camada exerce uma função importante na conservação do produto no qual acondiciona. A sua primeira camada de polietileno (externa) atua como barreira à umidade externa, à camada de papel tem função estrutural e confere resistência à embalagem, a camada de polietileno do meio da embalagem confere aderência entre suas camadas anteriores e posteriores, a camada de alumínio atua como barreira a O_2 , luz e a microrganismos e a última camada de polietileno (interior) tem como finalidade evitar contato das camadas anteriores com o produto (TETRA PAK, 2017).

Em um estudo, Battisti (2016) desenvolveu embalagens celulósicas multicamadas biodegradáveis revestidas com solução biopolimérica à base de gelatina reticulada com transglutaminase, glicerol e ácido cítrico para acondicionamento de carne bovina resfriada. A camada biopolimérica adicionada ao papel não melhorou as propriedades mecânicas dos papéis, já, em relação à atividade de água houve uma redução significativa, bem como redução na permeabilidade ao vapor d'água, estes dois últimos são parâmetros importantes para o controle microbiológico de alimentos.

Em outro estudo, a fim de criar uma embalagem multicamada, Rhim, Lee e Hong (2007) revestiram papelão ondulado (PB) com ácido poliláctico (PLA) e avaliaram o efeito do revestimento para a melhoria da resistência à água do PB revestido. Eles observaram que as propriedades de barreira à água, permeabilidade ao vapor de água (PVA), absorção de água (AA) e ângulo de contato (AC) de PB melhoraram com a aplicação da camada PLA, sendo o aumento da resistência à água dos PB revestidos associado à hidrofobicidade do PLA.

Com a breve revisão sobre embalagem Tetra Pak e os dois trabalhos citados, fica evidente como a combinação de dois ou mais materiais em uma embalagem multicamada atua no melhoramento das propriedades de embalagens celulósicas e na conservação de um produto, atendendo às exigências do mercado e dos consumidores. Porém, ainda há necessidade de mais estudos, com diferentes materiais, para o desenvolvimento de embalagens multicamadas que busquem contornar os problemas existentes com as embalagens de papel e o armazenamento de produtos alimentícios nelas.

3.2 Materiais naturais para revestimento em papel

O papel é amplamente usado em aplicações de embalagem, por ser biodegradável é perfeitamente seguro para o ambiente. Ele consiste de uma estrutura de celulose porosa feita de microfibrilas, que são compostas de moléculas de celulose de cadeia longa em um estado cristalino com regiões amorfas. A natureza hidrofílica da celulose, devido aos sítios OH e a rede de fibra porosa, limita as propriedades de barreira do papel. E embalagens de papel também absorvem facilmente a água do meio ambiente ou do alimento e perdem as suas forças físicas e mecânicas. A migração de umidade pode ocorrer no papel por difusão de vapor de água através dos espaços vazios, bem como na

forma condensada através das paredes das fibras de celulose (BANDYOPADTHAY; ROMARAO; RAMASWAMY, 2002). Para contornar esses problemas da embalagem de papel, estas são revestidas com diversos materiais.

Pesquisas com revestimentos à base de biopolímeros como polissacarídeos, proteínas e materiais lipídicos têm aumentado, devido à habilidade em estender a vida útil do alimento. Park (1999) relatou qual a cera que foi usada, pelos chineses, como o primeiro revestimento em frutas nos séculos XII e XIII. Na década de 1930, ceras à base de parafinas ganharam espaço comercialmente e foram utilizadas no revestimento de maçãs e peras. Erbil e Muftugil (1986) citaram que peras revestidas com emulsões parafinadas diminuíram a transmissão de vapor de água e oxigênio, diminuindo a taxa respiratória e, conseqüentemente, prolongando sua vida útil.

Os revestimentos são aplicados sobre a superfície do alimento ou entre os componentes, como suas embalagens, visando à redução na perda de vapor de água, oxigênio, migração de lipídios, gases e aroma ou para estabilizar os gradientes de atividade de água e assim manter as propriedades iniciais e qualidade do produto (GIANCONE et al., 2008).

Os polímeros naturais podem ser usados como revestimentos de barreira em materiais de embalagem de papel. Tais revestimentos biodegradáveis têm o potencial para substituir os revestimentos de papel atuais, tais como: polietileno, álcool polivinílico, látex de borracha, e fluorocarboneto em aplicações de embalagem de alimentos (CHAN; KROCHTA, 2001).

Polissacarídeos são atóxicos e amplamente disponíveis. Eles também são barreiras excelentes a gases e a aroma, pois formam filmes fortes, mas por causa de sua natureza hidrofílica exibem propriedades de barreira de vapor de água pobres (GUILBERT, 1986; KESTER; FENNEMA, 1986). Os

polissacarídeos mais utilizados para revestimento de papel incluem amido, alginatos, carragena e quitosana (KHWALDIA et al., 2009).

Compostos de lipídios, tais como ácidos graxos de cadeia longa e ceras, também podem ser incorporados na matriz do filme ou do revestimento, devido a sua hidrofobicidade. Ceras são substâncias eficientes para reduzir a permeabilidade à umidade, sendo que sua elevada hidrofobicidade é uma consequência de um elevado teor em ésteres de álcoois de cadeia longa e ácidos graxos, assim como os alcanos de cadeia longa (HAGENMAIER; SHAW, 1992). Papel e papel cartão, que são os materiais mais utilizados em embalagens de alimentos e de bebidas, são, muitas vezes, revestidos com cera para melhorar a sua resistência à água e aumentar a vida de prateleira dos produtos embalados (RODRIGUEZ; BATLLE; NERIN, 2007).

Buscando, ainda, solucionar os problemas das embalagens de papel, estas ainda podem ser revestidas com nanoestruturas como, por exemplo, nanofibrilas de celulose e nanoargilas. Estudos realizados apontaram que nanofibrilas de celulose (LAVOINE et al., 2016) e nanoargilas (MAJEED et al., 2013) quando incorporadas ao papel melhoram suas propriedades mecânicas e de barreira.

Em alguns estudos já realizados com o revestimento em papéis com polissacarídeos, nanoestruturas e ceras foi observado que esses materiais, quando incorporados aos papéis na forma de múltiplas camadas, atuam como barreira ao vapor d'água, barreira a gases e barreira a O₂, conforme a Tabela 1.

Tabela 1 - Trabalhos realizados com revestimento em papéis.

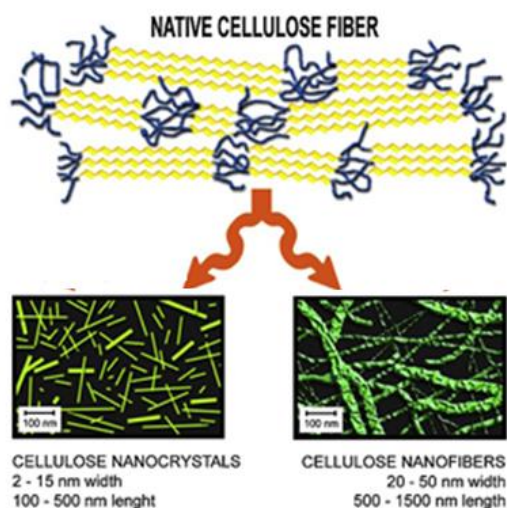
MATERIAL	FUNÇÃO	REFERÊNCIA
Cera de abelha/nanoargila	Barreira ao vapor d'água e a O ₂	Klangmuang e Sothornvit (2016)
Caseinato de sódio/parafina	Barreira ao vapor d'água	Khwaldia (2009)
Cera de abelha/quitosana	Barreira ao vapor d'água	Zhang, Xiao e Qian (2014)
Nanofibrilas celulósicas/goma laca	Barreira a O ₂ e ao vapor d'água	Hult, Iotti e Lenes (2010)
Quitosana	Barreira a gases	Kjellgren et al. (2006)
Quitosana/Cera de carnaúba	Barreira a gases e ao vapor d'água	Despond et al. (2005)
Parafina	Barreira ao vapor d'água	Parris et al. (2000)

Fonte: Da autora (2017).

3.2.1 Nanofibrilas celulósicas

A celulose é o composto orgânico de maior abundância na crosta terrestre, sendo o principal componente da biomassa. Também é o principal componente da parede celular das plantas, onde tem função estrutural. A partir da celulose é possível extrair materiais em escala nanométrica, no qual estão incluídas os nanocristais de celulose e as nanofibrilas celulósicas, conforme Figura 2. A primeira, caracteriza-se pela elevada cristalinidade em relação às nanofibrilas e pelo formato de agulhas (whiskers), enquanto a segunda nanoestrutura caracteriza-se por seu perfil longo e flexível, formada por regiões alternadas de cadeias de celulose amorfas e cristalinas, com a capacidade de formar redes entrelaçadas, o que confere propriedades de barreira e propriedades mecânicas diferentes da celulose em escala macro (GUIMARÃES JUNIOR et al., 2015; KLEMM et al., 2011).

Figura 2 - Representação de nanofibrilas celulósicas e nanocristais de celulose.



Fonte: Adaptado de García et al. (2016).

Essas nanoestruturas celulósicas podem ser extraídas via processo mecânico, químico e enzimático. Dentre esses processos, os métodos mecânicos de isolamento de nanofibrilas são os mais vantajosos por se apresentarem como uma alternativa limpa para sua obtenção, pois, dispensam o uso de reagentes químicos e não geram resíduos (BUFALINO et al., 2015).

Refino ou cisalhamento (SYVERUD et al., 2011), microfluidização (ZIMMERMANN; BORDEANU; STRUB, 2010), sonificação (CHEN et al., 2011), homogeneizador de alta pressão (PÄÄKKO et al., 2007), agitação mecânica (CHERIAN et al., 2008) e maceração a baixas temperaturas (CHAKRABORTY; SAIN; KORTSCHOT, 2005) podem ser citados como exemplos de métodos mecânicos para a obtenção de nanofibrilas.

No processo químico ocorre a hidrólise parcial das cadeias de celulose. Inicialmente são hidrolisadas aquelas presentes nas regiões amorfas, devido à sua maior acessibilidade química. das mesmas. O processo resulta na formação de estruturas puramente cristalinas chamadas na literatura de *whiskers* ou

nanocristais (CORRÊA et al., 2010; SIQUEIRA; BRAS; DUFRESNE, 2009; TONOLI et al., 2012).

As nanofibrilas celulósicas podem ser obtidas a partir de diversas fontes, tais como: bactérias (GATENHOLM; KLEMM, 2010), cânhamo (DAI; FAN; COLLINS, 2013), bambu (GUIMARÃES JUNIOR et al., 2015; ZHANG et al., 2012), madeira (BUFALINO et al., 2015; FONSECA et al., 2016; GONZALEZ et al., 2014; TONOLI et al., 2012), folhas de abacaxi (CHERIAN et al., 2011), bagaço de cana-de-açúcar (MANDAL; CHAKRABARTY, 2011), sisal (MORÁN et al., 2008), entre outros. Sendo que as propriedades das nanofibrilas vão variar quanto à matéria prima da qual foram obtidas.

As nanofibrilas celulósicas tem se destacado recentemente por apresentar propriedades e comportamentos potencialmente superiores às das fibras convencionais de celulose, além de estar frequentemente associada à sustentabilidade, já que é possível obtê-la de fontes renováveis (KLEMM et al., 2011; MILANEZ et al., 2013). De fato, há uma grande expectativa com relação à utilização dessas nanoestruturas no desenvolvimento de materiais avançados como nanocompósitos, filmes finos e dispositivos óticos. Isso se justifica pelo fato de serem de fácil obtenção e por apresentarem excelentes propriedades mecânicas (apresentam módulo elástico próximo ao do Kevlar), aliada a uma baixa densidade ($1,6 \text{ g cm}^{-3}$), biodegradabilidade, biocompatibilidade e possibilidade de funcionalização química, devido à presença de hidroxilas superficiais (SAMIR; ALLOIN; DUFRESNE, 2005). Em função dessas propriedades, as nanofibrilas celulósicas têm despertado a atenção de indústrias de diferentes ramos como a de embalagens (flexíveis ou rígidas), agricultura, alimentícia, automobilística, aeronáutica, entre outras (SILVA et al., 2009).

Tarrés et al. (2016), seguindo a proposta de outros autores, usaram nanofibrilas celulósicas (CNF) como um aditivo de reforço para pastas de fabricação de papel e inovaram quando usaram nanofibrilas celulósicas

oxidadas com N-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (TEMPO) como revestimento. Os resultados indicam que a combinação de adição em massa de CNF enzimática à polpa de fabricação de papel seguida da aplicação superficial de CNF oxidado por TEMPO melhora significativamente as propriedades mecânicas do papel a menor custo do que a única utilização de CNF oxidado com TEMPO como aditivo em massa.

Nanofibrilas celulósicas, ainda foram estudadas, em combinação com nanopartículas de prata (Ag) como revestimento em papel para o desenvolvimento de uma embalagem antimicrobiana. Os resultados deste trabalho demonstraram que o revestimento CNF/Ag proporcionou ao papel boa atividade antibacteriana e melhorias na taxa de transmissão do vapor de água, resistência ao óleo e resistência à tração, sendo que as nanofibrilas celulósicas apresentaram papel fundamental para a melhoria destas três últimas propriedades, enquanto a Ag foi fundamental para a ação antimicrobiana da embalagem (AMINI et al., 2016).

O uso de nanofibrilas celulósicas como revestimento também foi avaliado por Mousavi et al. (2017) em papel cartão. Foram utilizadas duas formas de CNF, um material produzido por refinador e outro material produzido por um moinho ultrafino, sendo a carboximetil celulose (CMC) utilizada para algumas soluções de revestimento como um aditivo dispersante. Os resultados mostram que a estrutura e as propriedades de barreira dos cartões revestidos melhoraram consideravelmente pela aplicação de revestimentos CNF.

As nanofibrilas celulósicas são sugeridas na literatura como uma camada de revestimento de barreira potencial para papel e papelão. No entanto, devido às suas propriedades reológicas e ao baixo conteúdo de sólidos, o material se torna de difícil aplicação ao papel quando se deseja alcançar revestimentos com camadas mais espessas e pesos mais elevados. Assim, fica evidente a necessidade de mais estudos como complementação ou para novas descobertas

relacionadas à função de barreira que as nanofibrilas celulósicas são capazes de desempenhar.

3.2.2 Nanoargilas – Montmorilonita

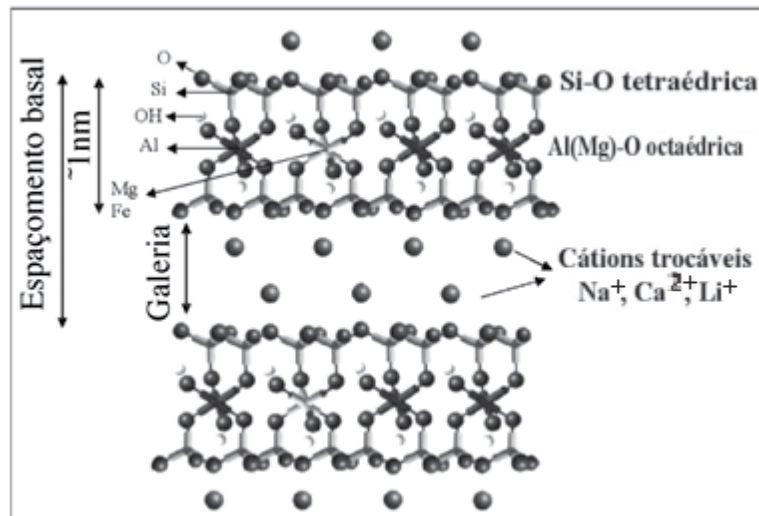
São denominadas nanoargilas os materiais inorgânicos naturais constituídos por placas bidimensionais, nas quais apresentam pelo menos uma de suas dimensões em escala nanométrica (FLOODY; THENG; MORA, 2009).

As nanoargilas podem ser divididas em quatro grupos de acordo com a variação da sua estrutura laminar: caolinitas, montmorillonita/esmectita, illitas e chloritas (UDDIN, 2008).

A montmorillonita é encontrada na natureza sob a forma de montmorillonita sódica e está disponível em vários lugares ao redor do mundo, dependendo da ocorrência de matéria prima, do clima e do sistema de drenagem para a sua formação. No Brasil, ocorre atualmente nos estados da Paraíba, São Paulo, Paraná e Rio Grande do Sul (PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008), sendo o argilomineral mais abundante dentro de seu grupo e o mais estudado na formação de nanocompósitos. Sua fórmula química geral é dada por $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$, em que M^{+1} é um cátion monovalente.

A estrutura da montmorillonita é cristalina, em camadas, compostas por placas finas e de forma arredondada quando in natura (montmorillonita sódica), ou irregular, quando modificada organicamente (montmorillonita organofílica). Essas placas variam entre 0,1 a 2,0 μm de diâmetro e 0,5 μm de comprimento (PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008). Na Figura 3, ilustra-se a estrutura em camadas da montmorillonita.

Figura 3 - Estrutura da montmorillonita.



Fonte: Paiva, Morales e Díaz (2008).

O empilhamento dessas placas é regido por forças polares relativamente fracas do tipo Van der Waals. Entre essas placas existem lacunas denominadas galerias ou ainda chamadas de camadas intermediárias nas quais residem cátions trocáveis como o Na^+ , Ca^{2+} , Li^+ , fixos eletrostaticamente e com a função de compensar cargas negativas geradas por substituições de cargas como, por exemplo, nas posições tetraédricas, o cátion Si^{+4} pode ser substituído por Al^{+3} , e nas posições octaédricas o cátion Al^{+3} pode sofrer substituição por Mg^{+2} ou Fe^{+2} , ou por outro íon gerando uma carga negativa. Cerca de 80% dos cátions trocáveis na montmorillonita estão presentes nas suas camadas intermediárias e 20% se encontram nas superfícies laterais. Esses tipos de silicatos em camadas são caracterizados por uma carga superficial moderada conhecida como a capacidade de troca iônica que expressa a quantidade de íons que um mineral argiloso ou argila, pode absorver ou trocar. Esta é uma das propriedades mais importantes de materiais como a argila, uma vez que os íons permutáveis influenciam grandemente nas suas propriedades físico-químicas e nas suas

aplicações. Essa propriedade depende do tamanho médio das partículas, ou seja, aumenta com a diminuição do tamanho médio da partícula (PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008).

Por ser um material barato e sustentável, as nanoargilas são amplamente aplicadas na indústria. Um exemplo clássico é a utilização de nanoargila montmorillonita para melhorar as propriedades mecânicas e térmicas de nylon (CHO; PAUL, 2001). Quando esfoliadas, as nanoargilas são eficazes para melhorar as propriedades de barreira aos gases dos materiais aos quais são incorporadas, pois elas criam uma estrutura de labirinto, criando um caminho tortuoso para os gases em movimento, diminuindo significativamente a sua velocidade de permeação (GEHLEN, 2010). A capacidade de reduzir a permeabilidade a gases torna a aplicação dos nanocompósitos possíveis em diferentes setores industriais, principalmente no ramo alimentício. Quando associada a materiais poliméricos, a montmorillonita confere propriedades superiores de comportamento mecânico, resistência à tração, resistência ao impacto, alongamento na ruptura, resistência à flexão, retardante de queima, de condutividade elétrica e também em propriedades de barreira (FLOODY; THENG; MORA, 2009).

Diversos estudos avaliaram o uso de montmorillonita na melhoria das propriedades de barreira em polímeros ou embalagens. Herrera-Alonso, Sedláková e Marand (2010) estudaram as propriedades de barreira de nanocompósitos de polibutímetacrilato/argila (PBMA/argila) e verificaram que a permeabilidade ao gás diminuiu cerca de 28% com a maior concentração de argila (5%) na matriz. Bandera et al. (2016) revestiram papel com ácido poliláctico e montmorillonita para potencial aplicação em embalagens de alimentos e também observaram uma melhoria de 85% na taxa de transmissão de vapor de água dos papéis revestidos associada à combinação dos materiais com a montmorillonita. Ainda, a fim de avaliar o efeito da montmorillonita

nas propriedades de barreira, Wang e Jing (2017) revestiram papel de embalagem convencional com nanocompósito de montmorillonita/quitosana (MMT/QT) e quitosana pura, sendo que os papéis revestidos com o compósito apresentaram melhores propriedades de barreira ao vapor de água do que o papel revestido apenas com quitosana. Com esses estudos é possível comprovar a eficiência da montmorillonita como aditivo, para melhorar as propriedades de barreira em revestimentos para papel de embalagem. Contudo, ainda existe a necessidade de mais estudos para a determinação da quantidade certa de montmorillonita e como sua incorporação deve ser feita no material a fim de potencializar o seu uso.

3.2.3 Cera de carnaúba

A carnaubeira ou simplesmente carnaúba é uma palmeira nativa do nordeste brasileiro, encontrada às margens dos rios dessa região, sendo seu nome científico denominado de *Copernícia Prunífera*, e apresenta um grande valor econômico e social, devido à cera que é retirada das suas palhas adultas (verdes) e novas (olhos) (ALVA, 2007).

A cera de carnaúba é obtida a partir das palhas da carnaubeira. Durante a primeira etapa do processo de produção, as palhas adultas e as novas são cortadas, classificadas e separadas, para serem levadas para a segunda etapa, que é secagem, podendo ser pelo método tradicional, no estaleiro ou pelo secador solar (ALVES; COELHO, 2008). Na terceira etapa, trata-se da produção do pó, onde as palhas são processadas em uma derriçadeira e, em seguida, o pó é ensacado em sacos de algodão (GOMES; SANTOS; SILVA, 2006).

A cera passa pelo processo de fundição a vapor, logo após é filtrada à quente com adição de diatomita e clareadas com o uso de peróxido de hidrogênio. Por esse processo, obtém as ceras dos tipos 1 (refinada, extra clara e

clara), 3 (parda clara refinada e parda clara refinada amarela) e 4 (filtrada e centrifugada). A partir daí ocorre o processo de quebra, escamação, atomização e embalagem (ALVA, 2007).

A cera de carnaúba é usada na composição de ceras para carros, ceras para móveis, vernizes, cosméticos, medicamentos, na indústria alimentícia, entre outros, sempre atuando na propriedade de redução de perda de água do produto a qual está inserida ou na impermeabilização de superfícies que recebem produtos com essa cera na composição (CARVALHO; GOMES, 2008).

Ainda na indústria alimentícia, por ser reconhecida como uma substância segura ao consumo humano (BRASIL, 2007), a cera de carnaúba é incorporada em filmes, usada para revestimento de embalagens e como revestimentos comestíveis. Revestimentos comestíveis à base de cera de carnaúba apresentaram ação antioxidante, auxiliaram na redução da perda de massa dos produtos e atuaram como barreira à umidade em bolo, cereja, tomate, goiaba e pêsego revestidos com esse material (CARVALHO FILHO; HONÓRIO; GIL, 2005; JACOMINO et al., 2003; OSAWA et al., 2009).

Despond et al. (2005) investigaram a barreira a gás de um material multicamada biodegradável composto por papel com camadas de quitosana e cera de carnaúba e observaram que uma camada de cera de carnaúba sobre uma camada de quitosana confere caráter hidrofóbico ao material, diminuindo consideravelmente a absorção de água e os coeficientes de permeabilidade de CO₂ e O₂. Khwaldia et al. (2005) também avaliaram as propriedades de barreira de um material multicamada, desta vez o papel foi revestido por um compósito de mica (0% a 1,2%), cera de carnaúba (0% a 0,8%), glicerol (0% a 6%) e caseinato de sódio (10% a 13%) onde foi observado que a permeabilidade ao vapor d'água do material diminuiu com a incorporação da cera de carnaúba e de mica no revestimento.

Devido ao seu caráter hidrofóbico, a cera de carnaúba apresenta grande aptidão para ser usada em revestimentos para papel de embalagens, onde tem a função de impermeabilização da superfície e de diminuição da permeação de vapor de água pela embalagem.

3.2.4 Cera de abelha

A cera de abelha é um produto fisiológico, é originada da secreção de 8 glândulas cerígenas situadas no abdome das abelhas operárias. Essas glândulas ficam ativas entre o 13º e 18º dia de vida da abelha, para a sua elaboração, as abelhas engolem e digerem o mel, transformam-no em gordura que é expelida pelas glândulas terrígenas na forma líquida. Ao entrar em contato com a temperatura ambiente, essa gordura se solidifica e é secretada em forma de pequenas escamas que ficam depositadas nos favos de mel.

É composta por 72% de ésteres, 14% de ácidos livres e 13% de hidrocarbonetos, sendo seu principal constituinte o ácido palmítico. A cera de abelha é isolante, se funde a 63/64°C, amolece a partir dos 35°C e tem densidade próxima da água (CLYDESDALE, 1994; TULLOCH, 1980).

A cera de abelha tem propriedades emoliente, amaciante, moldante, impermeabilizante, cicatrizante e embelezadora, anti-inflamatória, antibacteriana. Ela serve como componente em muitos produtos feitos pelas indústrias de cosméticos, medicamentos, produtos médicos e cirúrgicos, refratários, farmacêuticas, odontológicas, chocolates, tintas, velas, lentes telescópicas, mobiliário, depilação, cintas adesivas, artigos de couro, moldes, restauração de pinturas, velas artesanais e na indústria alimentícia como revestimentos comestíveis e revestimento em papel para embalagem (CLYDESDALE, 1994; TULLOCH, 1980; ZHANG; XIAO; QIAN, 2014). A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) permite a adição de cera

de abelha em embalagens destinadas a entrar em contato com alimentos ou matérias-primas para alimentos (BRASIL, 2007).

Para avaliar a hidrofobicidade da cera de abelha e seu potencial como barreira ao vapor de água, Oliveira (2017) estudou filmes para cobertura de goiabas Paluma e avaliou as propriedades de barreira de coberturas à base de amido de milho, fécula de mandioca, gelatina e cera de abelha, observando pelo ângulo de contato dos sistemas que aqueles contendo cera de abelha apresentaram comportamento hidrofóbico, o que pôde ser confirmado pela taxa de transferência de vapor de água e solubilidade. Sothornvit (2009) determinou o efeito de hidroxipropil metilcelulose (HPMC), glicerol e revestimentos de cera de abelha sobre as propriedades físicas e a permeabilidade ao vapor de água (PVA) de papéis revestidos, onde a incorporação da cera de abelha como um compósito HPMC-lipídico causou maior redução de PVA. De modo a ultrapassar as deficiências do revestimento de camada única, Zhang, Xiao e Qian (2014), preparam papéis com bicamadas, usando várias combinações de proteínas ou polissacáridos com cera de abelha, sendo que papéis bicamada quitosana/cera de abelha apresentaram melhor propriedade de barreira ao vapor de água, onde a incorporação da cera de abelha reduziu em 69% a taxa de permeação ao vapor de água.

Visto isso, conclui-se que é viável a utilização de cera de abelha como camada em papel para embalagem, já que a sua utilização melhora as propriedades de barreira ao vapor de água, podendo ser usada para produzir embalagens que garantem a qualidade dos produtos agrícolas, na indústria alimentícia ou outras novas aplicações.

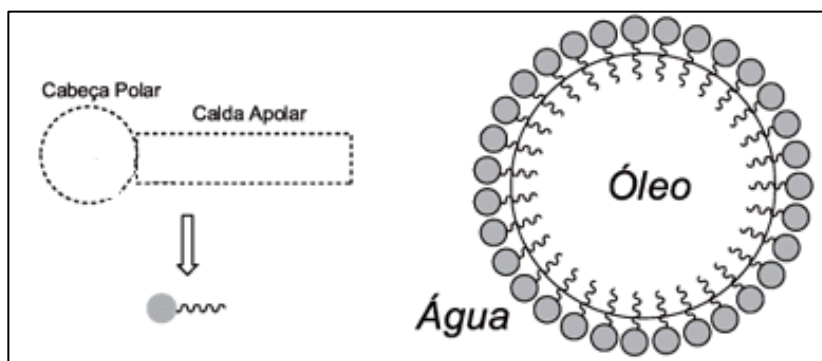
3.3 Emulsões

Uma emulsão é definida como uma mistura de dois líquidos imiscíveis ou parcialmente miscíveis onde uma das fases encontra-se dispersa na outra sob a forma de gotas de tamanho microscópico ou coloidal (ROSA, 2003; SALAGER, 1993). O tamanho dessas gotas dispersas pode variar de 0,5 μm até centenas de microns (LANGEVIN et al., 2004). Estes são sistemas heterogêneos, termodinamicamente instáveis (MORRISON; ROSS, 2002). Entretanto, para que possam ser aplicadas às mais diversas áreas, as emulsões devem apresentar um período definido e pré-determinado de estabilidade físico-química, sendo este dependente das aplicações pretendidas (ATTWOOD, 2005). De acordo com a hidrofília ou lipofília da fase dispersante, esses sistemas classificam-se em óleo em água (O/A) ou água em óleo (A/O).

Três fatores básicos são necessários para a formação de uma emulsão (BRADLEY, 1999; CUNHA, 2007; MELO, 2007; SILVA, 2004): os líquidos devem ser imiscíveis ou parcialmente miscíveis; a adição de energia (na forma de agitação ou de turbulência) deve ocorrer para dispersar um líquido no outro líquido e um agente emulsificante/tensoativo deve estar presente.

Os agentes tensoativos, Figura 4, que possuem componentes polar e apolar, são capazes de diminuir a tensão interfacial do sistema e de formar um filme interfacial com propriedades eletrostáticas, em torno dos glóbulos da fase interna, assim eles estabilizados cineticamente uma emulsão pela sua adição, ou seja, diminuem (ou até mesmo removem completamente) a mobilidade tangencial das superfícies das gotas, o que desacelera as colisões entre elas, o que torna possível a mistura de dois líquidos imiscíveis (CAPEK, 2004). Os agentes tensoativos foram empiricamente classificados por Griffin, de acordo com o equilíbrio entre as regiões hidro e lipofílicas da molécula. Esse equilíbrio é descrito numericamente com um determinado valor de equilíbrio hidrofílico-lipofílico (EHL). Os tensoativos hidrofílicos geralmente possuem valores de $\text{EHL} \geq 7,0$ e para os lipofílicos de $\text{EHL} \leq 7,0$ (MORRISON; ROSS, 2002).

Figura 4 – Esquema da ação de um tensoativo numa emulsão O/A.



Fonte: Daltin (2012).

Portanto, a classificação pelo EHL permite alguma predição do comportamento a ser esperado e reduz o volume de experimentos envolvidos na seleção empírica de emulsificantes (PRISTA et al., 1981; SILVA; SOARES, 1996). Esse sistema auxilia na determinação da proporção correta da mistura dos tensoativos para a emulsificação, através do emprego de fórmulas matemáticas para a determinação do valor de EHL exigido pela formulação ou da mistura dos mesmos (AZZINI, 1999). Assim, o EHL requerido para emulsificar um óleo em particular, pode ser determinado pela preparação de uma bateria de emulsões com emulsificantes apropriados, numa faixa de valores de EHL conhecidos. O valor de EHL em que foi obtida a emulsão estável será considerado como valor de EHL do óleo (KNOWLTON et al., 1996; SANCTIS, 1999; SILVA; SOARES, 1996). Certos fatores influenciam nas características da emulsão:

- a) Propriedades do óleo e da água: a diferença de densidades entre a fase aquosa e oleosa afeta a taxa de separação, conseqüentemente a estabilidade. A viscosidade influencia fortemente a energia

requerida para formar as gotas e a velocidade de difusão das gotas na fase externa (BASTIDAS, 2007).

- b) Tempo de agitação: O tamanho final das gotas é influenciado pelo tempo de agitação juntamente com a intensidade. Os tamanhos das gotas diminuem com o tempo de agitação, até alcançarem um valor de diâmetro de gotas assintótico (SALAGER, 1993).
- c) Intensidade de agitação: No caso de agitadores, o aumento de velocidade de agitação causa a diminuição do tamanho de gotas (SALAGER, 1993).
- d) Fração relativa de fase aquosa e oleosa: também chamada WOR (water-oil-ratio) ou razão de água-óleo. Causa grande influência no tipo de emulsão a ser formada, em conjunto com o tipo de surfactante, pH e temperatura (BASTIDAS, 2007).
- e) Tipos e quantidade de emulsificantes: podem ser aniônicos, catiônicos, não-iônicos e anfóteros. Entre os vários fatores, a adsorção de surfactantes na interface das gotas determina o seu tamanho, devido à relação com a redução da tensão interfacial. Com uma quantidade maior de surfactante absorvido, a estabilidade da emulsão é aumentada, reduzindo a coalescência (LANGEVIN et al., 2004).

As emulsões estão presentes em diferentes áreas das industriais, entre eles estão a indústria farmacêutica, a de cosméticos, de tintas, a indústria alimentícia, entre outras (MORRISON; ROSS, 2002). Na indústria alimentícia, emulsões são usadas na formulação de produtos como, por exemplo, manteiga e sorvete, como revestimento em produtos perecíveis, como, por exemplo, revestimento em mandioquinha-salsa, e também são usadas como componentes de embalagens para alimentos.

Dentre as aplicações de uma emulsão, Cortez et al. (2011) buscaram avaliar a perda de massa de frutos de maracujá amarelo revestidos com emulsão de cera de abelha, durante armazenamento sob temperatura ambiente, onde os resultados mostraram que, ao longo do armazenamento, os frutos com revestimento perderam menos massa, porém o revestimento com 4% de cera foi o mais eficiente, evidenciando a propriedade de barreira ao vapor de água da emulsão de cera. Emulsão também foi usada por Xu et al. (2015) como uma camada antimicrobiana em papel para embalagem de alimentos, no qual os papéis revestidos por emulsão de cera de polietileno antimicrobiano (PEW) e cloridrato de polihexametileno guanidina (PEW-g-PHGH) apresentaram ângulos de contato entre 82° e 140° e 80% a 99,9% de inibição do crescimento contra fungos. Reis et al. (2011) também revestiram papel com uma película de emulsão de quitosana, onde a aplicação do revestimento de quitosana ($3,5 \text{ g/m}^2$, base úmida) sobre folhas de papel *kraft* forneceu uma taxa de permação ao vapor de água e uma capacidade de absorção de água 43% e 35% menores em comparação ao papel sem revestimento, respectivamente, e quando o ácido palmítico ($1,8 \text{ g/m}^2$) foi incorporado na quitosana essas propriedades reduziram ainda mais.

Emulsões são materiais com capacidade de melhorar as propriedades de uma embalagem de papel quando aplicadas como revestimento para estas. Porém, é necessário estudo para a seleção dos componentes de uma emulsão para esse fim, baseando-se nas funções que ela vai exercer como camada em papel e nas propriedades requeridas para determinada embalagem.

REFERÊNCIAS

- ALVA, O. A. d^o. **O extrativismo da carnaúba no Ceará**. Fortaleza: Banco do Nordeste do Brasil, 2007.
- ALVES, M. O.; COÊLHO, J. D. **Extrativismo da carnaúba: relações de produção, tecnologia e mercados**. Fortaleza: Banco do Nordeste do Brasil, 2008.
- AMINI, E. et al. Silver-nanoparticle-impregnated cellulose nanofiber coating for packaging paper. **Cellulose**, Bucharest, v. 23, n. 1, p. 557-570, Jan. 2016.
- ATTWOOD, D. Sistemas dispersos. In: AULTON M. E. (Ed.). **Delineamento de formas farmacêuticas**. 2. ed. Porto Alegre: Artmed, 2005. p. 85-112.
- AZZINI, R. G. **Desenvolvimento e avaliação in vitro e in vivo de emulsões contendo óleo de canola e ácidos carboxílicos**. 1999. 169 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas)-Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.
- BANDERA, D. et al. Polylactide/Montmorillonite hybrid latex as a barrier coating for paper applications. **Polymers**, Basel, v. 8, n. 3, p. 75, Mar. 2016.
- BANDYOPADTHAY, A.; ROMARAO, B. V.; RAMASWAMY, S. Transient moisture diffusion through paperboard materials. **Colloids and Surfaces A**, Amsterdam, v. 206, p. 455-467, 2002.
- BASTIDAS, T. J. P. **Geração de emulsões durante a produção de petróleo**. 2007. 100 p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica)-Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2007.
- BATTISTI, R. **Desenvolvimento de folha celulósica com revestimento biodegradável e ações antimicrobiana e antioxidante para uso como embalagem ativa em carne bovina fresca**. 2016. 104 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2016.
- BRADLEY, H. B. **Petroleum engineering handbook**. 3rd ed. Richardson: Society of Petroleum Engineers, 1999.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução RDC nº 2**, de 15 de janeiro de 2007. Regulamento Técnico Sobre Aditivos Alimentares. Brasília, DF, 2007. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/9a67750047457f218ac0de3fbc4c6735/RDC_2_2007.pdf?MOD=AJPERES>. Acesso em: 20 jun. 2017.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução RDC nº 259**, de 20 de setembro de 2002. Regulamento técnico para rotulagem de alimentos embalados. Brasília, DF, 2002. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/9a67750047457f218ac0de3fbc4c6735/RDC_259_2002.pdf?MOD=AJPERES>. Acesso em: 20 jun. 2017.

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

CAPEK, I. Degradation of kinetically-stable o/w emulsions. **Advances in Colloid and Interface Science**, Amsterdam, v. 107, p. 125-155, 2004.

CARVALHO, F. P. A.; GOMES, J. M. A. Ecoeficiência na produção de cera de carnaúba no município de Campo Maior, Piauí. **Revista de Economia e Sociologia Rural**, Brasília, DF, v. 46, p. 421-453, 2008.

CARVALHO FILHO, C. D.; HONÓRIO, S. L.; GIL, J. M. Qualidade pós-colheita de cerejas cv. Ambrunés utilizando coberturas comestíveis. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 28, n. 2, p. 180-184, ago. 2005.

CHAKRABORTY, A.; SAIN, M.; KORTSCHOT, M. Reinforcing potential of wood pulp-derived microfibrils in a PVA matrix. **Holzforschung**, Berlin, v. 60, n. 1, p. 53-58, 2005.

CHAN, M. A.; KROCHTA, J. M. Grease and oxygen barrier properties of whey-protein-isolate coated paperboard. **TAPPI Journal**, Atlanta, v. 84, n. 10, p. 57, Oct. 2001.

CHEN, W. et al. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from four plant cellulose fibers using a chemical-ultrasonic process. **Cellulose**, Bucharest, v. 18, n. 2, p. 433-442, 2011.

CHERIAN, B. M. et al. A novel method for the synthesis of cellulose nanofibril whiskers from banana fibers and characterization. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, Easton, v. 56, p. 5617-5627, 2008.

- CHO, J. W.; PAUL, D. R. Nylon 6 nanocomposites by melt compounding. **Polymer**, Austin, v. 42, p. 1083-1094, May 2000.
- CLYDESDALE, A. Beeswax: a survey of the literature on its properties and behavior. **SSCR Journal**, Edinburgh, v. 5, n. 2, p. 1-59, 1994.
- CORRÊA, A. C. et al. Cellulose nanofibers from curaua fibers. **Cellulose**, Bucharest, v. 17, n. 6, p. 1183-1192, 2010.
- CORTEZ, F. J. C. et al. Perda de massa de maracujá revestido com emulsões de cera de abelha. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 51., 2011, São Luiz. **Anais...** São Luiz, 2011. p. 1-2.
- CUNHA, R. E. P. **Modelagem matemática da separação gravitacional de emulsões de petróleo**. 2007. 136 p. Dissertação (Mestrado)-Universidade Tiradentes, Aracaju, 2007.
- DAI, D.; FAN, M.; COLLINS, P. Fabrication of nanocelluloses from hemp fibers and their application for the reinforcement of hemp fibers. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 44, p. 192-199, Jan. 2013.
- DALTIN, D. **Emulsionantes: química, propriedades e aplicações**. São Paulo: Blucher, 2012.
- DANTAS, S. T.; GATTI, J. A. B.; SARON, E. S. Estudo da viabilidade de redução da camada de estanho em latas para palmito. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS, 15., 2000, Fortaleza. **Resumos...** Fortaleza, 2000. v. 1, p. 6.
- DESPOND, S. et al. Barrier properties of paper-chitosan and paper-chitosan-carnauba wax films. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 98, p. 704-710, 2005.
- ERBIL, H. Y.; MUFTUGIL, N. Lengthening the postharvest life of peaches by coating with hydrophobic emulsions. **Journal of Food Processing and Preservation**, Westport, v. 10, p. 269-279, 1986.
- FLOODY, M. C.; THENG, B. K. G.; MORA, M. L. Natural nanoclays: applications and future trends: a Chilean perspective. **Clay Minerals**, London, v. 44, n. 2, p. 161-176, June 2009.

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

GARCIA, A. et al. Industrial and crop wastes: a new source for nanocellulose biorefinery. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 93, p. 26-38, Dec. 2016.

GATENHOLM, P.; KLEMM, D. Bacterial nanocellulose as a renewable material for biomedical applications. **MRS Bulletin**, Pittsburgh, v. 35, p. 211-213, Mar. 2010.

GEHLEN, A. **Avaliação da influência do tipo de argila mmt incorporada em blenda eva/pvc através do processamento em extrusora Dupla-rosca**. 2010. 8 f. Dissertação (Mestrado em Materiais)-Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2010.

GIANCONE, T. et al. Role of constituents on the network formation of hydrocolloid edible films. **Journal of Food Engineering**, Barking, v. 89, p. 195-203, 2008.

GOMES, J. M. A.; SANTOS, K. B.; SILVA, M. S. **Cadeia produtiva da cera de carnaúba: diagnóstico e cenários**. Teresina: Ed. UFPI, 2006.

GONZALEZ, I. et al. From paper to nanopaper: evolution of mechanical and physical properties. **Cellulose**, Bucharest, v. 21, p. 2599-2609, 2014.

GUILBERT, S. Technology and application of edible protective films. In: MATHLOUTHI, M. (Ed.). **Food packaging and preservation**. London: Elsevier Applied Science, 1986. p. 371-394.

GUIMARÃES JUNIOR, M. et al. Preparation of cellulose nanofibrils from bamboo pulp by mechanical defibrillation for their applications in biodegradable composites. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, Stevenson Ranch, v. 15, p. 6751-6768, 2015.

HAGENMAIER, R. D.; SHAW, P. E. Gas permeability of fruit coating waxes. **Journal of the American Society for Horticultural Science**, Mount Vernon, v. 117, p. 105-109, 1992.

HERRERA-ALONSO, J. M.; SEDLÁKOVÁ, Z.; MARAND, E. Gas transport properties of polyacrylate/clay nanocomposites prepared via emulsion

polymerization. **Journal of Membrane Science**, Amsterdam, v. 363, n. 1/2, p. 48-56, Nov. 2010.

HULT, E. L.; IOTTI, M.; LENES, M. Efficient approach to high barrier packaging using microfibrillar cellulose and shellac. **Cellulose**, Bucharest, v. 17, n. 3, p. 575-586, June 2010.

JACOMINO, A. P. et al. Conservação de goiabas tratadas com emulsões de cera de carnaúba. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 25, n. 3, p. 401-405, 2003.

JORGE, N. **Embalagens para alimentos**. São Paulo: Cultura Acadêmica; Ed. UNESP, 2013. 194 p.

KESTER, J. J.; FENNEMA, O. R. Edible films and coatings: a review. **Food Technology**, Chicago, v. 40, n. 12, p. 47-59, 1986.

KHWALDIA, K. Water vapor barrier and mechanical properties of paper-sodium caseinate and paper-sodium caseinate-paraffin wax films. **Journal of Food Biochemistry**, Westport, v. 34, n. 5, p. 998-1013, Oct. 2010.

KHWALDIA, K. et al. Os efeitos combinados de mica, cera de carnaúba, glicerol e concentrações de caseinato de sódio no barreira de vapor de água e propriedades mecânicas do papel revestido. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 70, n. 3, p. E192-E197, Apr. 2005.

KJELLGREN, H. et al. Barrier and surface properties of chitosan-coated greaseproof paper. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 65, p. 453-460, 2006.

KLANGMUANG, P.; SOTHORNVIT, R. Combination of beeswax and nanoclay on barriers, sorption isotherm and mechanical properties of hydroxypropyl methylcellulose-based composite films. **LWT - Food Science and Technology**, New Delhi, v. 65, p. 222-227, 2006.

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

KNOWLTON, J. et al. **Handbook of cosmetic science and technology**. 3rd ed. Oxford: Cotswold, 1996.

LANGEVIN et al. Crude oil emulsion properties and their application to heavy oil transportation. **Oil & Gas Science and Technology**, Rueil-Malmaison, v. 59, n. 5, p. 511-521, 2004.

LAVOINE, N. et al. Active bio-based food-packaging: diffusion and release of active substances through and from cellulose nanofiber coating toward food-packaging design. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 149, p. 40-50, 2016.

MAJEED, K. et al. Potential materials for food packaging from nanoclay/natural fibres filled hybrid composites. **Materials and Design**, Surrey, v. 46, p. 391-410, 2013.

MANDAL, A.; CHAKRABARTY, D. Isolation of nanocellulose from waste sugarcane bagasse (SCB) and its characterization. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 86, n. 3, p. 1291-1299, Aug. 2011.

MELO, E. M. **Estabilidade de emulsões petróleo em sistemas pressurizados**. 2007. 83 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processo)-Universidade Tiradentes, Aracaju, 2007.

MILANEZ, D. H. et al. Assessing nanocellulose developments using science and technology indicators. **Materials Research**, Pittsburgh, v. 16, n. 3, p. 635-641, 2013.

MORÁN, J. I. et al. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. **Cellulose**, Bucharest, v. 15, p. 149-159, 2008.

MORRISON, I. D.; ROSS, S. **Emulsions: colloidal dispersions: suspensions, emulsions and foams**. New York: J. Wiley, 2002.

MOUSAVI, S. M. M. et al. Cellulose nanofiber/carboxymethyl cellulose blends as an efficient coating to improve the structure and barrier properties of paperboard. **Cellulose**, Bucharest, v. 24, n. 7, p. 3001-3014, Apr. 2017.

OLIVEIRA, V. R. L. de. **Avaliação da incorporação de cera de abelha na hidrofobização de filmes biopoliméricos e seu efeito como cobertura na conservação pós-colheita da goiaba**. 2017. 109 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais)-Universidade Federal Rural do Semiárido, Mossoró, 2017.

OSAWA, C. C. et al. Avaliação físico-química de bolo de chocolate com coberturas comestíveis à base de gelatina, ácido esteárico, amido modificado ou

cera de carnaúba. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 29, n. 1, p. 92-99, jan./mar. 2009.

PÄÄKKO, M. et al. Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high pressure. **Biomacromolecules**, London, v. 8, p. 1934-1941, 2007.

PAIVA, L. B. de; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, São Paulo, v. 54, n. 330, p. 213-226, abr./jun. 2008.

PARK, H. J. Development of advanced edible coatings for fruits. **Trends in Food Science and Technology**, Cambridge, v. 10, p. 254-260, 1999.

PARRIS, N. et al. Enzymatic hydrolysis, grease permeation and water barrier properties of zein isolate coated paper. **Journal of the Agriculture and Food Chemistry**, Easton, v. 48, n. 3, p. 890-894, 2000.

PRISTA, L. N. et al. **Técnica farmacêutica e farmácia galênica**. 3. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1981. v. 1.

REIS, A. B et al. Application of chitosan emulsion as a coating on *Kraft* paper. **Polymer International**, London, v. 60, n. 6, p. 963-969, Feb. 2011.

RHIM, J. W.; LEE, J. H.; HONG, S. I. Increase in water resistance of paperboard by coating with poly(lactide). **Packaging Technology and Science**, New York, v. 20, n. 6, p. 393-402, 2007.

RODRIGUEZ, A.; BATLLE, R.; NERIN, C. The use of natural essential oils as antimicrobial solutions in paper packaging: part II. **Progress in Organic Coatings**, Lausanne, v. 60, p. 33-38, 2007.

ROSA, J. J. Desenvolvimento de um novo processo de tratamento de águas oleosas: processo FF. In: XIX PRÊMIO Jovem Cientista: água, fonte da vida. Porto Alegre: UFRGS, 2003.

SALAGER, J. L. **Tamaño de gotas de una emulsion, cuaderno firp 235 modulo de enseñanza en fenómenos interfaciales**. Mérida: Facultad de Ingeniería, Universidad de los Andes, 1993.

SAMIR, M.; ALLOIN, F.; DUFRESNE, A. Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. **Biomacromolecules**, Washington, v. 6, n. 2, p. 612-626, 2005.

SANCTIS, D. S. Emulsões para uso externo. **Revista Racine**, São Paulo, v. 53, p. 53-63, nov./dez. 1999.

SILVA, E. C.; SOARES, I. C. Tecnologia de emulsões. **Cosmetics & Toietries**, São Paulo, v. 8, n. 5, p. 37-46, 1996.

SILVA, R. P. **Geração e caracterização reológica de emulsões de água em óleo pesado para aplicações em projeto de separadores gravitacionais**. 2004. 142 p. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Petróleo)- Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

SILVA, S. K. et al. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, p. 661-671, 2009.

SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Cellulose whiskers versus microfibrils: influence of the nature of the nanoparticle and its surface functionalization on the thermal and mechanical properties of nanocomposites. **Biomacromolecules**, Washington, v. 10, n. 2, p. 425-432, 2009.

SOTHORNVIT, R. Effect of hydroxypropyl methylcellulose and lipid on mechanical properties and water vapor permeability of coated paper. **Food Research International**, Barking, v. 42, n. 2, p. 307-311, Mar. 2009.

SYVERUD, K. et al. A comparative study of *Eucalyptus* and *Pinus radiata* pulp fibres as raw materials for production of cellulose nanofibrils. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 84, n. 3, p. 1033-1038, 2011.

TARRÉS, Q. et al. The feasibility of incorporating cellulose micro/nanofibers in papermaking processes: the relevance of enzymatic hydrolysis. **Cellulose**, Bucharest, v. 23, n. 2, p. 1433-1445, Feb. 2016.

TETRA PAK. **História da Tetra Pak**: nossa história desde 1940 até os dias de hoje. Disponível em: <<http://www.tetrapak.com/br/about/history>>. Acesso em: 10 jul. 2017.

TONOLI, G. H. D. et al. Cellulose micro/nanofibres from *Eucalyptus kraft* pulp: preparation and properties. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 89, n. 1, p. 80-88, 2012.

TULLOCH, A. P. **Beeswax**: composition and analysis. Saskatoon: Praire Regional Laboratoty, National Research Council of Canada, 1980.

UDDIN F. Clays, nanoclays and montmorillonite mineral. **Metallurgical and Materials Transactions**, New York, v. 39A, p. 2804-2814, 2008.

WANG, S.; JING, Y. Effects of formation and penetration properties of biodegradable montmorillonite/chitosan nanocomposite film on the barrier of package paper. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 138, p. 74-80, Mar. 2017.

XU, X. et al. Antimicrobial polyethylene wax emulsion and its application on active paper-based packaging material. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 132, n. 27, p. 963-969, Apr. 2015.

ZHANG, W. et al. Fabrication of superhydrophobic paper surface via wax mixture coating. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 250, p. 431-436, Aug. 2012.

ZHANG, W.; XIAO, H.; QIAN, L. Enhanced water vapour barrier and grease resistance of paper bilayer-coated with chitosan and beeswax. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 101, p. 401-406, Jan. 2014.

ZIMMERMANN, T.; BORDEANU, N.; STRUB, E. Properties of nanofibrillated cellulose from different raw materials and its reinforcement potential. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 79, n. 4, p. 1086-1093, 2010.

SEGUNDA PARTE – ARTIGO

**ARTIGO 1 - INCORPORAÇÃO DE NANOMATERIAIS E EMULSÃO
DE CERAS NO DESENVOLVIMENTO DE PAPÉIS MULTICAMADAS**

Autores: Lays Camila Matos, Vinícius Dutra Rompa, José Manoel Marconcini,
Gustavo Henrique Denzin Tonoli

Artigo preparado de acordo com a norma para submissão do periódico

Scientia Forestalis.

(VERSÃO PRELIMINAR)

1 INTRODUÇÃO

Dentre as alternativas estudadas para minimizar o impacto ambiental dos polímeros convencionais que compõe as embalagens, destaca-se o uso dos biopolímeros, biodegradáveis, renováveis e de baixo custo (UGALDE, 2014; OJJO e RAY, 2013).

O papel é biodegradável, sendo por isso amplamente utilizado em aplicações de embalagens que não agridem o meio ambiente. Porém, a sua natureza hidrofílica, devido aos sítios OH na unidade base de celulose ($C_6H_{10}O_5$) e rede de fibra porosa, limitam as propriedades de barreira ao vapor d'água do papel, e conseqüentemente, as suas propriedades mecânicas. Para minimizar este efeito, o papel é normalmente revestido com outros materiais como plástico ou alumínio, originando embalagens multicamadas. O uso de papel revestido com materiais de base biológica é uma alternativa ainda mais ecológica (HERRERA et al., 2014).

Para otimizar as propriedades de barreira do papel revestido foram reportados diferentes materiais de base biológica, tais como: polímeros e biopolímeros (ZHANG et al., 2015), ceras (DESPOND et al., 2005), argilas (KK & K, 2015; MIRMEHDI et al., 2017) e materiais nanométricos (LI et al., 2016). Quanto às propriedades mecânicas, destacam-se os materiais nanométricos, sendo que as nanoargilas e as nanofibrilas celulósicas possuem grande potencial para melhoria destas propriedades (HULT et al., 2009; BENEVENTI et al., 2014; GUIMARÃES JR et al., 2015; TONOLI et al., 2012).

Nanofibrilas celulósicas são de fácil obtenção e apresentam excelentes propriedades mecânicas (apresentam módulo elástico próximo ao do Kevlar), aliadas a uma baixa densidade ($1,6 \text{ g/cm}^3$), biodegradabilidade, biocompatibilidade e possibilidade de funcionalização química devido a presença de hidroxilas superficiais (SAMIR et al., 2005). Conseqüentemente, as nanofibrilas de celulose têm despertado o interesse de indústrias em diferentes

ramos (embalagens, agricultura, alimentícia, automobilística, aeronáutica etc). Na indústria de embalagens o uso deste material destaca-se em aplicações de embalagens flexíveis ou rígidas (SILVA et al., 2009). Nanofibrilas celulósicas foram usadas como reforço em pasta para a produção de papel, agregando melhoria de suas propriedades mecânicas (TÁRRES et al., 2016). Mousavi et al. (2017) revestiram papel cartão com nanofibrilas celulósicas melhorando consideravelmente as propriedades de barreira deste material. Ainda, papéis revestidos com nanofibrilas celulósicas e nanopartículas de prata apresentaram ação antimicrobiana, além da melhoria da taxa de transmissão do vapor de água, de barreira ao óleo e da resistência à tração, onde as nanofibrilas celulósicas foram essenciais para os resultados satisfatórios (AMINI et al., 2016).

As nanoargilas são partículas minerais com pelo menos uma de suas dimensões menor que 100 nm, divididas em quatro grupos distintos. O grupo das montmorillonitas, que são argilas hidrofílicas formadas por camadas tetraédricas de sílica, preenchidas por octaedros de alumina, é o mais abundante e mais estudado (FLOODY Et al., 2009). Quando associada a materiais poliméricos, a montmorillonita confere melhoria nas seguintes propriedades mecânicas (resistência à tração, flexão, resistência ao impacto, alongamento na ruptura, retardante de queima, condutividade elétrica) e também nas propriedades de barreira ao vapor de água e a gases (FLOODY et al., 2009). Wang et al. (2003) avaliaram um nanocompósito de epóxi e montmorillonita, que apresentou resistência à fratura 80% maior que a resina virgem. Herrera-Alonso et al. (2010) investigaram as propriedades de barreira de nanocompósitos de polibutímetacrilato/nanoargila e verificaram que a permeabilidade ao gás diminuiu com o aumento da concentração de nanoargila na matriz. Bandera et al. (2016), observaram uma melhoria de 85% na taxa de transmissão de vapor de água, associada ao uso da montmorillonita, em papéis revestidos com um

material a base polilactida e montmorillonita. Wang & Jing (2017) revestiram papel de embalagem convencional com nanocompósito de montmorillonita/quitosana e, também, observaram melhora das propriedades de barreira ao vapor de água.

As ceras em geral atuam como polímeros de cadeias curtas e são usadas como agentes modificadores de superfície. Possuem baixa temperatura de fusão e viscosidade, sendo a cera de polietileno, a cera de carnaúba, a parafina microcristalina e a cera de abelha as mais utilizadas, (OURIQUE et al., 2015). A cera de carnaúba, formada nas folhas e frutos das palmeiras de carnaúba (*Copernicia Prunifera*), apresenta temperatura de fusão entre 80 e 87°C (ALVES & COELHO, 2008) e sua composição química consiste em aproximadamente 82-85% de ésteres de ácidos graxos alifáticos e aromáticos (principalmente o ceril palmitato), 10-12% álcoois livres, 5-7% ácidos graxos livres, 0,3-1,0% hidrocarbonetos e 0,4-0,5% de outros componentes (D'ALVA, 2007). Jo et al. (2014) aplicaram em maçãs a cera de carnaúba-shellac contendo óleo essencial de *lemongras*, e observaram uma menor perda de massa dos frutos. Despond et al. (2005) avaliaram a incorporação de uma camada de cera de carnaúba sobre o papel já revestido com quitosana e constataram a diminuição significativa da absorção de água na multicamada, isto devido ao caráter hidrofóbico da camada de cera, e os coeficientes de permeabilidade de CO₂ e O₂ também foram inferiores aos obtidos no papel apenas com quitosana.

A cera de abelha é proveniente da secreção de glândulas cerígenas situadas no abdome das abelhas operárias e são obtidas pelo homem através dos favos construídos por elas. É constituída por 14% hidrocarbonetos, 67% de ésteres, 12% de ácidos, 1% são de álcoois variados e 6% de compostos não definidos (OLIVEIRA, 2017). A cera de abelha possui diversas aplicações, entre elas na indústria alimentícia, como revestimentos comestíveis e em papel para embalagem (ZHANG et al., 2014). De modo a superar as deficiências do

revestimento de camada única, Zhang et al. (2014) prepararam papéis com bicamadas usando várias combinações de proteínas ou polissacáridos com cera de abelha, onde o papel bicamada quitosana/cera de abelha apresentou melhor propriedade de barreira ao vapor de água. Sothornvit (2009) determinou o efeito de hidroxipropil metilcelulose (HPMC), glicerol e revestimentos de cera de abelha sobre as propriedades físicas e de permeabilidade ao vapor de água (PVA) de papéis revestidos e observaram que revestimentos à base de HPMC tiveram maior redução em PVA quando a cera de abelha foi incorporada no papel na forma de compósito HPMC-lipídico, enquanto o HPMC sozinho atuou na melhoria das propriedades mecânicas.

Desta forma, este trabalho tem como objetivo a avaliação do efeito de cada camada nas propriedades de barreira ao vapor de água, hidrofobicidade e na morfologia de papéis multicamadas revestidos por camadas de nanofibrilas celulósicas, montmorillonita e emulsões de ceras de carnaúba e de abelha aplicadas por espatulagem.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

Para obtenção das nanofibrilas celulósicas foram usadas polpa comercial *kraft* branqueada de *Eucalyptus sp.* fornecidas pela empresa Klabin. A nanoargila usada nesse trabalho foi a bentonita hidrofílica ($H_2Al_2O_6Si$) da família das montmorillonitas. Foi usado como substrato celulósico para a aplicação das camadas o papel *kraft* comercial de gramaturas de 60 g/m², também fornecidos pela empresa Klabin. Os papéis de 60 g/m² e de 80 g/m² foram usados como referência. As ceras usadas foram adquiridas da empresa Fenix Ceras e Produtos Ltda (São Paulo-SP). A cera de carnaúba T-1 (tipo 1-em escamas com coloração amarelo claro), e a cera de abelha foi a FA 800 (nome comercial), também em escamas e de coloração branca. Como

emulsificantes foram usados o Polissorbato 80 (Tween 80, EHL= 15) e a goma arábica (EHL=8).

2.2 Métodos

2.2.1 Obtenção das nanofibrilas celulósicas

Para obtenção das nanofibrilas celulósicas, a polpa *kraft* foi embebida em água deionizada, para sua hidratação, por 24 h com a proporção de 2% (p/v) e em seguida passou por agitação mecânica (agitador Fisatom, modelo:722) durante 3 h à 1000 rpm. Então, esta suspensão, foi submetida à 30 passagens por desfibrilador mecânico (SuperMasscolloider, modelo: MKA6-2) a 1500 rpm, de acordo com metodologias usadas em trabalhos anteriores (TONOLI et al., 2015; GUIMARÃES JR. Et al., 2015; BUFALINO et al., 2015; FONSECA et al., 2016).

2.2.2 Preparo das suspensões de nanofibrilas celulósicas e de nanoargila

Para o preparo da solução de nanofibrilas celulósicas, foi dissolvido 1% das nanofibrilas de celulose obtidas em água destilada, sob agitação à 1000 rpm por 30 min.

Para a solubilização da nanoargila foi seguida a metodologia proposta por Bardet et al. (2015), obtendo-se uma suspensão de nanoargila 2% (m/v) em água destilada. A nanoargila foi dispersa em água destilada e a suspensão, submetida a agitação à baixa rotação por 24 h, em placa magnética, seguida de ultrassonificação por 10 min com amplitude de 50%. A agitação a baixa rotação seguida da ultrassonificação promovem a esfoliação da nanoargila para que, esta, tenha suas propriedades intensificadas e não sofra aglomeração.

2.2.3 Síntese das emulsões

Para síntese das emulsões levou-se em consideração equilíbrio hidrofílico-lipofílico (EHL) dos emulsificantes. O EHL é descrito numericamente por um valor determinado e permite a predição do comportamento a ser esperado por uma emulsão, ou seja, se ela vai ficar estável ou não, e para que isso aconteça busca-se que o EHL dos emulsificantes seja igual ao EHL da fase oleosa dessa emulsão, dessa forma estimasse a quantidade a ser usada de cada fase e de cada emulsificante.

As emulsões das ceras foram preparadas adaptando-se a metodologia proposta por Gonçalves (2000), levando-se em consideração os fatores agitação mecânica e temperatura para a emulsificação das ceras. Preparou-se as emulsões na proporção de 1:1:8 (cera:emulsificante:água deionizada). Para a emulsão de cera de carnaúba (EHL=15) foi usado apenas o emulsificante Tween 80 (EHL=15), de acordo com o EHL requerido para a estabilidade da emulsão. Já para a emulsão de cera de abelha (EHL=12) foram usados 52% de Tween 80 e 48% de goma arábica (EHL=8) para a composição de tensoativos necessários para essa emulsão. Fundiu-se as ceras com os emulsificantes em banho maria, em chapa agitadora e aquecedora, a temperatura de 63°C e 80°C, de acordo com o ponto de fusão da cera de abelha e da cera de carnaúba, respectivamente. Após fundidas, a mistura de cera e emulsificante foi submetida a agitação rigorosa (\pm 2000 rpm) no agitador magnético, com temperatura controlada pelo banho maria (60°C e 80°C), por 10 min. Após esse período, desligou-se a agitação magnética e iniciou-se agitação mecânica com mixer acoplado de seu batedor (marca: Britânia, modelo: mixer triturador 2, 200w de potência) e adição de água deionizada, aquecida à temperatura da mistura, gota a gota. A agitação com mixer permaneceu por 10 min. Posteriormente, a suspensão foi tirada do banho maria e levada a agitação de 1000 rpm, em agitador magnético, até atingir temperatura de 40°C e foi agitada novamente por 10 min com o mixer. Depois a

suspensão foi deixada em agitação magnética a 1000 rpm até atingir temperatura ambiente.

2.2.4 Produção dos papéis multicamadas

Foram produzidos papéis multicamadas contendo apenas camadas de nanofibrilas celulósicas (NF) e nanoargila (NA), com camadas de nanofibrilas celulósicas sobrepostas por camadas de emulsão das ceras de carnaúba e abelha (NF/EC, NF/EA), com camadas de nanoargila sobrepostas por camadas de emulsão das ceras (MMT/EC, MMT/EA) e apenas com as emulsões de cera de carnaúba (EC) e cera de abelha (EA). As camadas foram depositadas sobre substrato de papel *kraft* de 60 g/m² com o uso de um pincel mousse (marca: Condor), com sua ponta de aplicação composta por esponja. A gramatura desejada para a embalagem multicamada foi de 80 g/m², então, foi predeterminado o peso da camada produzida por 5 mL de cada suspensão para estimativa do número de camadas que cada tratamento receberia, a fim de adicionar sobre o papel 20g/m². NF recebeu 20,3 g/m² de suspensão de nanofibrilas celulósicas (1%), MMT recebeu 17,0 g/m² de suspensão de montmorillonita (2%), EC e EA receberam 24,0 g/m² de emulsão de cera de carnaúba e abelha, NF/EC e NF/EA receberam 1,2 g/m² de nanofibrilas celulósicas, MMT/EC e MMT/EA receberam aproximadamente 2,4/m² g de suspensão de montmorillonita, e após secagem, NF/EC e NF/EA receberam 21,8 g/m² das emulsões de ceras de carnaúba e abelha, MMT/EC e MMT/EA receberam 19,6 g/m² e 25,6 g/m² de emulsões de cera carnaúba e abelha, respectivamente. Após a aplicação da primeira camada da solução de nanofibrilas celulósicas, o papel foi levado para estufa à temperatura de 60°C por 30 min e após secagem dessa camada, a próxima camada foi depositada, seguindo-se esse passo também para a deposição das camadas de

montmorillonita sobre o substrato. As secagens das camadas de emulsão foram em temperatura ambiente, aproximadamente 26° C.

2.2.5 Teste de estabilidade das emulsões

Para verificar a estabilidade das emulsões sintetizadas foi usado centrifugação, que é a técnica mais comumente aplicada para acelerar a separação de fases e desestabilizar uma emulsão. Aproximadamente 5 g de cada emulsão foram pesados e submetidos, na centrífuga (Fanem, modelo: 206) aos ciclos de 1600, 2400 e 3200 rpm (70, 440 e 863 g) durante 15 min em cada rotação, e em temperatura ambiente, seguindo metodologia adaptada de *Almeida* (2014).

2.2.6 Avaliação da espessura, gramatura e densidade relativa dos papéis multicamadas

Mediu-se a espessura dos papéis multicamadas produzidos usando um micrometro Regmed (modelo ESP / SA-10, Brasil) de acordo com a norma ASTM D645-Método padrão de 97 (2007).

Para análise da gramatura (ASTM D646-96) foram confeccionados corpos de prova circulares de 16mm de diâmetro de cada tratamento, onde foram secos em estufa à 50°C por 48 h e pesados. O valor de sua massa foi dividido pelo valor de sua área, conforme equação 1:

$$g = \frac{m}{A} \quad (1)$$

onde: Gramatura, onde g = gramatura (g/m^2); m = massa (g) e A = área do corpo de prova (m^2)

A densidade relativa foi determinada utilizando os resultados obtidos nos ensaios de gramatura e espessura, através do quociente da gramatura pela espessura das amostras, conforme equação 2:

$$DR = \frac{g}{e} \quad (2)$$

onde: Densidade relativa, onde $DR = \frac{g}{dm^3}$; $g = \text{gramatura (g/dm}^2\text{)}$ e $e = \text{espessura (dm)}$.

2.2.7 Análise de molhabilidade dos papéis multicamadas

A molhabilidade dos papéis multicamadas foi verificada usando um Testador de absorção OCA Data Physics, equipado com uma câmera CCD, da marca Kruss. Uma gotícula de água é depositada na superfície da amostra e, então, o aparelho mede o ângulo de contato entre a gota e a superfície da amostra, capturando até 200 imagens por segundo. Foram utilizadas 3 amostras de cada tratamento e os resultados foram expressos pela média dos seis primeiros dados experimentais.

2.2.8 Caracterização morfológica do papel referência e dos papéis multicamadas

A superfície e a seção transversal dos papéis multicamadas foram avaliadas por Microscopia eletrônica de varredura (MEV) usando um microscópio Zeiss Modelo DSM 940^a, pertencente ao Laboratório de Fitopatologia – UFLA. As amostras foram revestidas de ouro com uma técnica de revestimento por pulverização catódica.

2.2.9 Determinação das propriedades de barreira ao vapor d'água

As medidas da taxa de transmissão de vapor de água (TPVA) foram realizadas de acordo com o método ASTM E96 /E96M-16 (2016) padrão, conforme utilizado por *Guimarães Jr. et al.* (2015). Foram confeccionados corpos de prova de 1,6 cm de diâmetro e acoplados a células de permeação, preenchidas com sílica, essas células foram, então, colocados em ambiente com 75% de UR a 20°C. Os resultados são a média de três amostras por tratamento, onde as mudanças de massa foram monitoradas durante 8 dias.

A taxa de permeabilidade (TPVA) e a permeabilidade ao vapor de água (PVA) serão calculadas através das equações 3 e 4:

$$TPVA = \frac{w}{t.A} \quad (3)$$

onde: TPVA = taxa de permeabilidade ao vapor de água, onde: w= massa (g) da célula de medida; t= tempo (h); A= área exposta do filme (m). A relação w/t será calculada por regressão linear dos pontos experimentais de ganho de massa (g) do filme em função do tempo (horas).

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

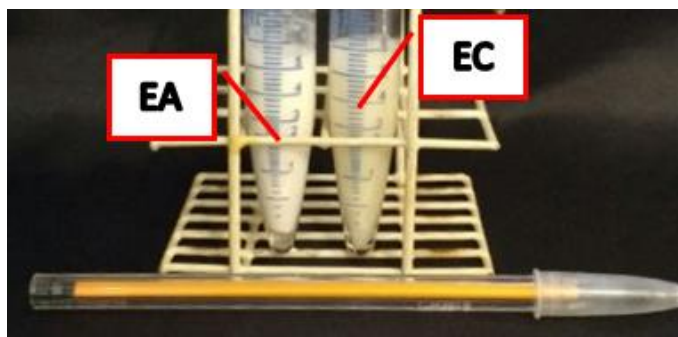
onde: PVA: permeabilidade ao vapor d'água, onde: TPVA = taxa de permeabilidade ao vapor de água; e = espessura do filme (mm) na célula de medida, p = pressão de vapor da água (2,07 kPa) e URf - URd é a diferença entre a umidade fora e dentro do recipiente a 25°C.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Avaliação da estabilidade das emulsões

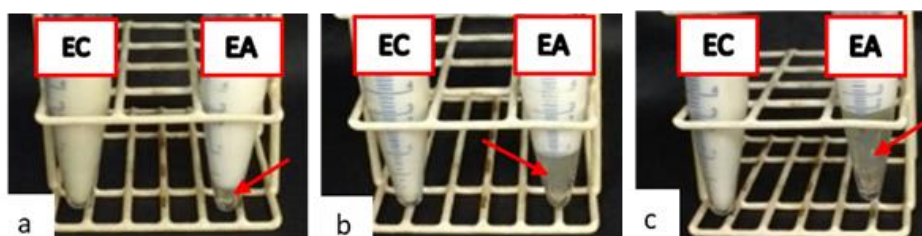
Nenhuma das formulações empregadas no estudo apresentou separação de fases (coalescência, cremação ou floculação) após o teste de centrifugação, e depois de um dia da sua preparação, conforme Figura 1. Logo, ambas se apresentaram estáveis.

Figura 1: Amostras de EA e EC após os 3 ciclos de centrifugação um dia depois da síntese.



Porém, quando o teste foi feito após 30 dias, observou-se separação de fases em EA, onde a proporção da fase aquosa separada, indicada pela seta branca, foi aumentando com o avanço dos ciclos de centrifugação, conforme Figuras 2a, 2b e 2c. A separação da fase aquosa depois do último ciclo foi de aproximadamente 30%. Desse modo, constatou-se a estabilidade de EC por um longo período de tempo, o que não aconteceu com EA.

Figura 2: Amostras de EC e EA após os ciclos de 1600 rpm (2a), 2400 rpm (2b) e 3200 rpm (2c) 30 dias após a síntese.



O método de equilíbrio hidrofílico-lipofílico (EHL) mostrou-se eficiente para a síntese da emulsão de cera de carnaúba, já que ele parte do princípio que a emulsificação adequada se dá quando o agente emulsificante possui EHL igual

ao da fase oleosa a ser emulsionada (AULTON, 2005). E através do teste da centrifugação para avaliar a estabilidade das emulsões, constatou-se que as emulsões sintetizadas com cera de carnaúba e de abelha foram aplicadas como revestimento no papel *kraft* ainda com sua estrutura estável, o que potencializa suas propriedades.

3.2. Espessura, gramatura e densidade relativa

A espessura e a gramatura de todos os tratamentos aumentaram em relação ao papel *kraft* de 60 g/m², como esperado, pois, foram depositadas camadas de material sobre ele. Porém, quando comparados ao papel *kraft* de 80 g/m² apenas MMT/EA, NF e NF/EA apresentaram valores de espessura igual ou superior a Ref 80, sendo que NF atingiu o maior valor (0,113 mm). Segundo Brodin (2014), esse é um resultado positivo, pois para alterar propriedades de barreira do papel são necessárias camadas mais contínuas e espessas de nanofibrilas celulósicas sobre o papel.

Quando comparados a Ref 80, todos os tratamentos apresentaram gramaturas próximas a ele, exceto MMT/EA, que apresentou valor muito acima (91,371 g/m²). Verificou-se que as emulsões de ceras conferiram maior massa aos papéis, cerca de 36% a 44% acima da encontrada para Ref 60 e cerca de 2% a 13% acima da encontrada para Ref 80.

A densidade relativa de Ref 60 apresentou aumento de 1,6% a 14,4% com a incorporação das suspensões sobre sua superfície, exceto para NF que apresentou uma redução de 3%. Quando comparados a Ref 80, os tratamentos apresentam os mesmos valores de aumento e redução em relação a Ref 60. O aumento dos valores dessa propriedade indica um menor número de espaços vazios nos papéis multicamadas.

Gramatura, espessura e densidade relativa são propriedades importantes dos papéis multicamadas, visto que, uma camada fina de material já é o

suficiente para mudar sua superfície, estes parâmetros para os papéis referência e para os papéis multicamadas produzidos são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Tratamentos, número de camadas, valores médios e desvios padrão da espessura, gramatura e densidade relativa encontrados para os papéis multicamadas

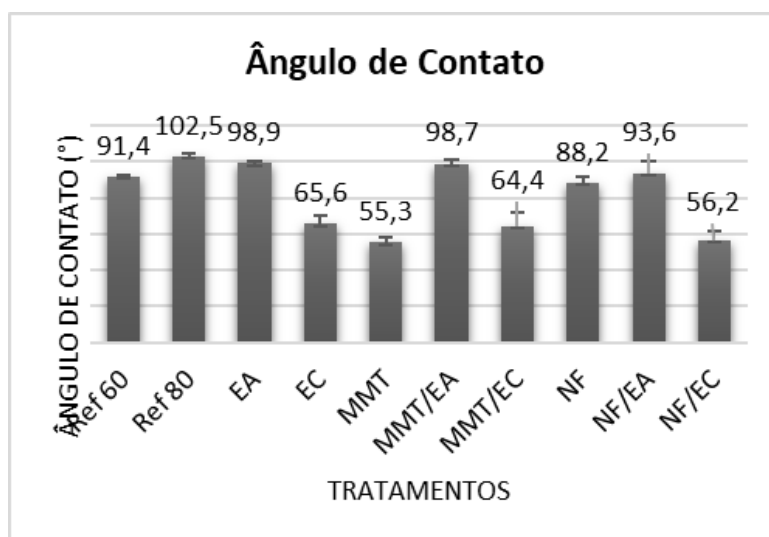
TRATAMENTO	Nº DE CAMADAS	ESPESSURA (mm)	GRAMATURA (g/m ²)	DENSIDADE RELATIVA (g/cm ³)
Ref 60	1	0,082 ± 0,003	63,0 ± 0,9	763,9 ± 12,1
Ref 80	1	0,110 ± 0,004	84,1 ± 0,9	754,2 ± 9,7
EA	2	0,106 ± 0,001	87,8 ± 0,9	828,9 ± 2,4
EC	2	0,104 ± 0,003	87,7 ± 0,9	855,7 ± 7,7
MMT	2	0,104 ± 0,002	80,7 ± 1,4	778,6 ± 4,2
MMT/EA	3	0,111 ± 0,003	91,3 ± 0,4	836,0 ± 8,9
MMT/EC	3	0,099 ± 0,005	85,2 ± 1,3	873,7 ± 4,1
NF	2	0,113 ± 0,001	83,3 ± 0,6	740,9 ± 5,5
NF/EA	3	0,110 ± 0,004	86,0 ± 1,6	775,3 ± 6,5
NF/EC	3	0,102 ± 0,002	86,2 ± 0,9	842,4 ± 5,6

Ref 60: papel *kraft* 60 g/m²; Ref 80: papel *kraft* 80 g/m²; EA: papel *kraft* 0 g/m² com emulsão de cera de abelha; EC: papel *kraft* 60 g/m² com emulsão de cera de carnaúba; MMT: papel *kraft* 60 g/m² com montmorillonita; MMT/EA: papel *kraft* 60 g/m² com montmorillonita e emulsão de cera de abelha; MMT/EC: papel *kraft* 60 g/m² com montmorillonita e emulsão de cera de carnaúba; NF: papel *kraft* 60 g/m² com nanofibrilas celulósicas; NF/EA: papel *kraft* 60 g/m² com nanofibrilas celulósicas e emulsão de cera de abelha; NF/EC: papel *kraft* 60 g/m² com nanofibrilas celulósicas e emulsão de cera de carnaúba.

3.3 Molhabilidade

A molhabilidade é a habilidade que um líquido tem em manter contato com uma superfície e pode ser medida pelo ângulo de contato. Desta forma, o resultado da interação de moléculas de água com a superfície dos papéis multicamadas é mostrada na Figura 3.

Figura 3: Valores médios e de desvio padrão do ângulo de contato da água com os papéis referência (Ref 60 e Ref 80) e dos papéis multicamadas



A incorporação de emulsão de cera de carnaúba, montmorillonita e nanofibrilas celulósicas no papel diminuíram o ângulo de contato de Ref 60, enquanto a incorporação de emulsão de cera de abelha aumentou. Quando combinadas as camadas das nanopartículas com camadas de emulsão, MMT/EA e NF/EA obtiveram maiores ângulos de contato do que MMT/EC e NF/EC. Quando comparados com Ref 80, todos os tratamentos apresentaram ângulos de contato menores do que o desse papel.

Os diferentes resultados encontrados para as emulsões das ceras se devem pelo fato da cera de abelha, em sua composição, apresentar em média

12% de ácidos graxos (OLIVEIRA, 2002), enquanto a cera de carnaúba apresenta entre 5-7% (D'ALVA, 2007), diferenciando se assim na quantidade de carbonos presente nas cadeias moleculares de cada cera. Os **ácidos graxos** são unidades fundamentais da maioria dos lipídeos e são formados por cadeias longas de carbonos com um grupamento carboxila ($-\text{COOH}$) em uma de suas extremidades. Os ácidos graxos possuem características hidrofóbicas, já que suas moléculas são apolares e, portanto, são incapazes de formar ligações intermoleculares com a água, sendo que sua solubilidade em água diminui com o aumento da cadeia carbônica do ácido. Desta forma, a hidrofobicidade das ceras estudadas vai ser maior naquela que tem maior quantidade de ácidos graxos, a cera de abelha, influenciando diretamente na molhabilidade dos papéis revestidos com ela.

Nanofibrilas celulósicas e nanoargila montmorillonita são materiais hidrofílicos, no entanto, a capacidade de formar as redes entrelaçadas das nanofibrilas celulósicas proporcionou ao papel menos hidrofelicidade do que a montmorillonita, que na sua camada interna possui constituintes inorgânicos hidratados (Ca^+ e Na^{2+}) que contribuem para a absorção de água (PÄÄKKO et al, 2007; KK & KO; 2015).

Valores baixos de ângulo de contato indicam que o material é hidrofílico, ângulo de contato inferior a 90° , e que a gota se espalhou pela sua superfície, enquanto ângulo de contato superior a 90° indica um material hidrofóbico (OLIVEIRA et al.,2011). Portanto, dos materiais testados aqueles que são hidrofóbicos são: Ref 60, Ref 80, EA, MMT/EA e NF/EA, constatando-se que a emulsão de cera de abelha foi a que conferiu a hidrofobicidade aos materiais aos quais foi incorporada. Oliveira (2017) também observou caráter hidrofóbico da cera de abelha quando revestiu maçãs com cobertura de base biopoliméricas adicionadas de cera de abelha.

3.4. Caracterização morfologia

3.4.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície dos papéis multicamadas

As micrografias, apontaram presença de muitos espaços vazios na superfície do papel *kraft* de 60 g/m², porém quando depositadas as camadas sobre ele as imagens de MEV indicaram redução desses espaços vazios em todos os tratamentos, Figuras 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10; 11 e 12.

Nos tratamentos com emulsão de cera de abelha (Figuras 5, 8 e 11), ainda é possível ver a incidência de espaços vazios em MMT/EA e NF/EA, indicados pelas setas, sendo a ocorrência destes, maior em NF/EA. Comparando os papéis multicamadas com cera de abelha verifica-se que a incidência de espaços vazios na superfície diminui de acordo com que a molhabilidade diminui (Ea > MMT/EA > NF/EA). Nesses tratamentos a hidrofobicidade da cera aplicada e a redução dos espaços vazios fez com que a interação da água com a superfície do papel fosse reduzida.

Nos tratamentos restantes, EC; NF; NF/EC; MMT e MMT/EC (Figuras 6, 7, 9, 10 e 12), observa-se a presença espaços vazios apenas nos dois últimos, em tamanhos menores e em menor quantidade do que em Ref 60, porém essa redução não foi suficiente para garantir hidrofobicidade aos papéis multicamadas.

Ainda pelas imagens de MEV da superfície dos papéis é possível observar homogeneidade nas camadas depositadas sobre o papel de 60g/m², indicando eficiência no método de deposição de camadas por espatulagem usado para a formação das camadas sobre o papel

Figura 4: Micrografias de MEV da superfície do papel referência de 60 g/m²

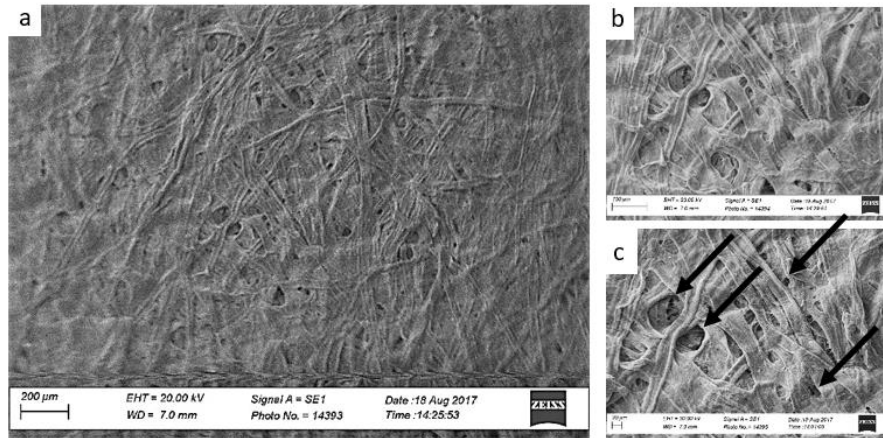


Figura 5: Micrografias de MEV da superfície do papel *kraft* com uma camada de emulsão de cera de abelha

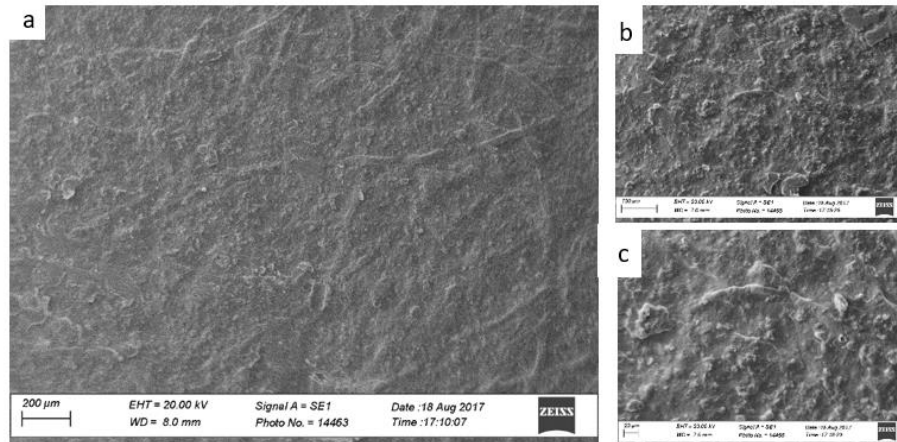


Figura 6: Micrografias de MEV da superfície do papel *kraft* com uma camada de emulsão de cera de carnaúba

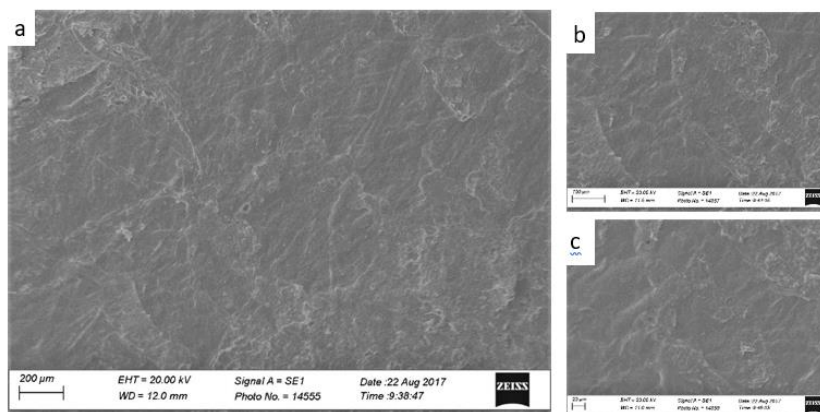


Figura 7: Micrografias de MEV da superfície do papel *kraft* com uma camada de montmorillonita

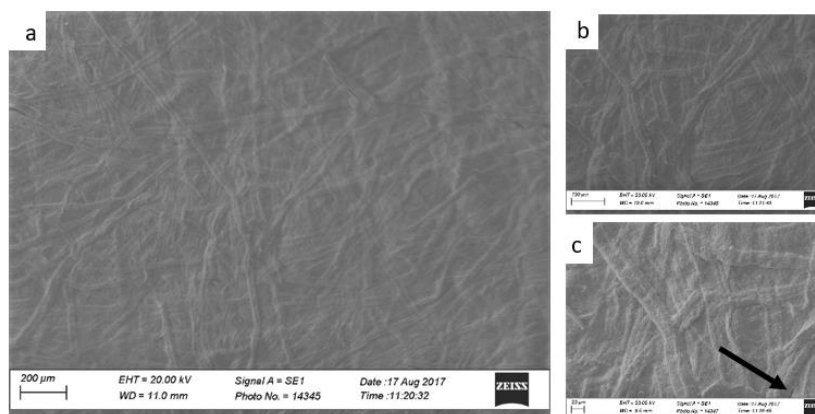


Figura 8: Micrografias de MEV da superfície do papel *kraft* com uma camada de montmorillonita e uma de emulsão de cera de abelha

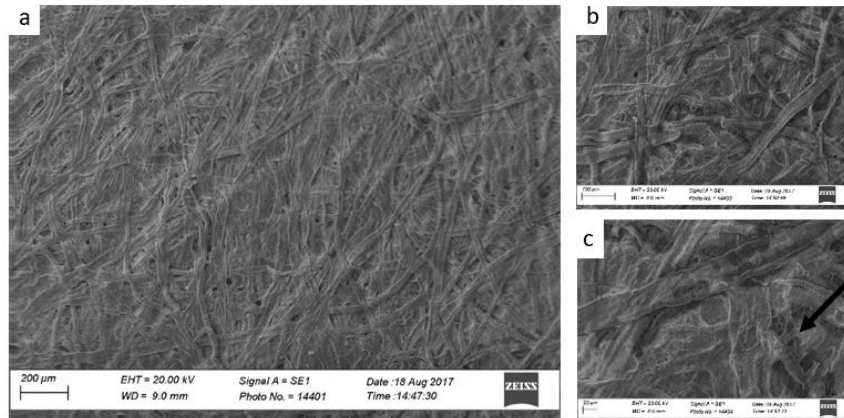


Figura 9: Micrografias de MEV da superfície do papel *kraft* com uma camada de montmorillonita e uma de emulsão de cera de carnaúba

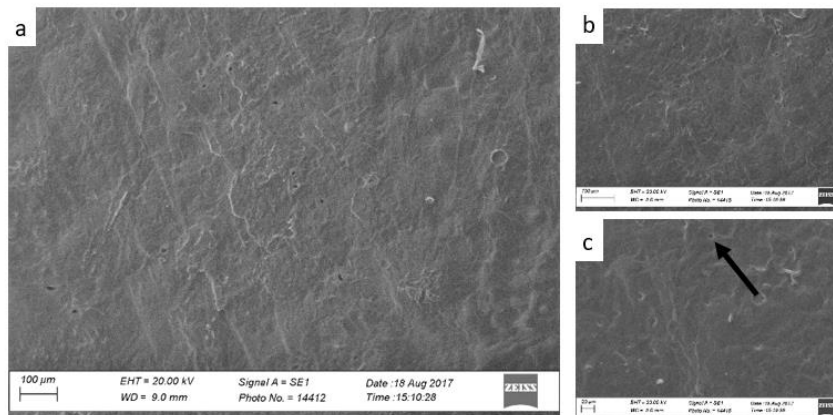


Figura 10: Micrografias de MEV da superfície do papel *kraft* com uma camada de nanofibrilas celulósicas

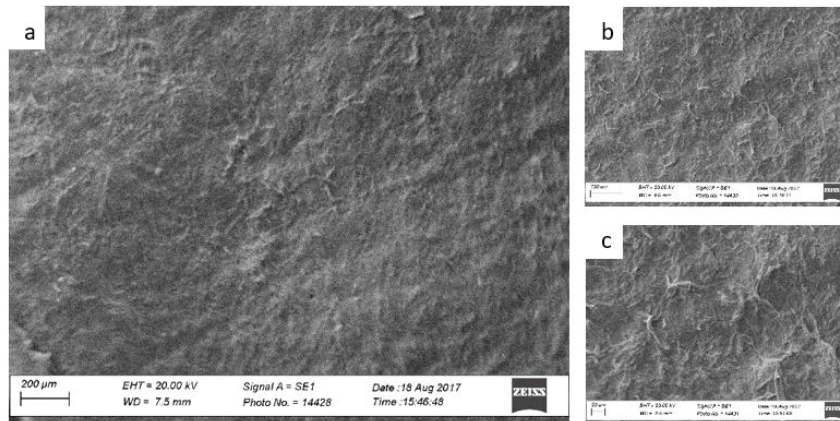


Figura 11: Micrografias de MEV da superfície do papel *kraft* com uma camada de nanofibrilas celulósicas e uma de emulsão de cera de abelha

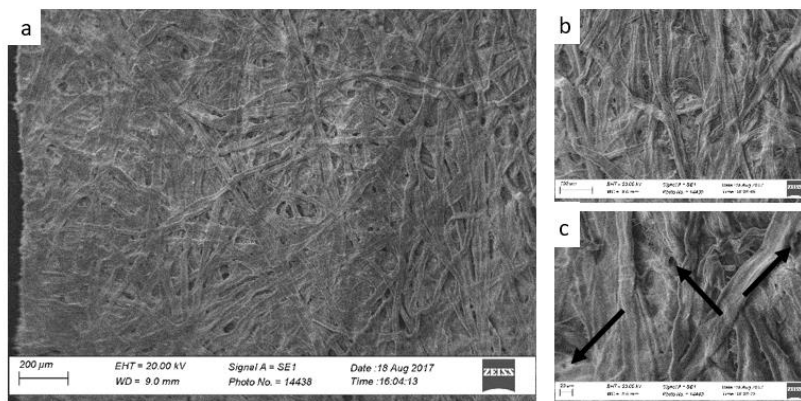
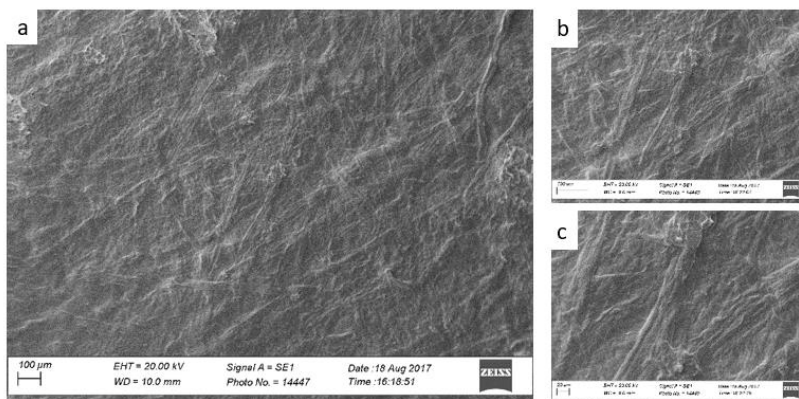


Figura 12: Micrografias de MEV da superfície do papel *kraft* com uma camada montmorillonita e uma de emulsão de cera de abelha



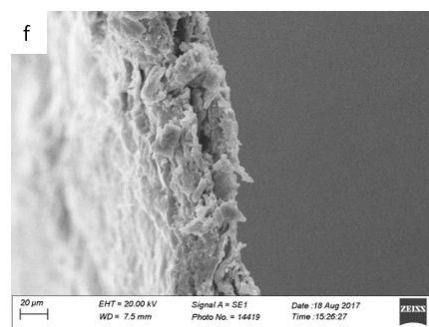
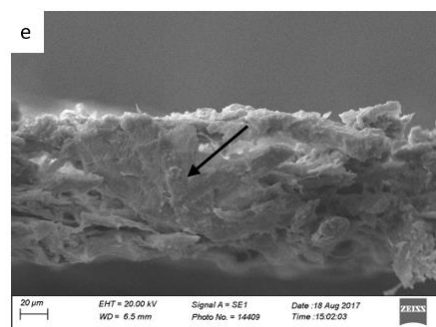
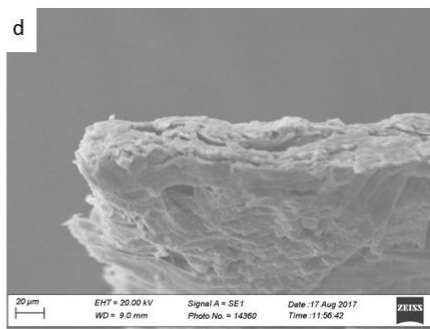
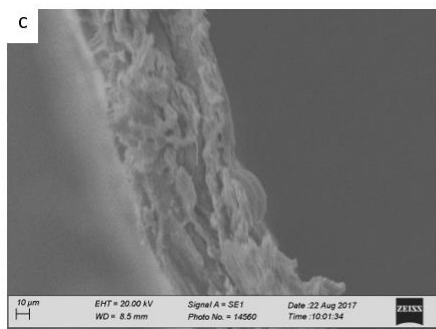
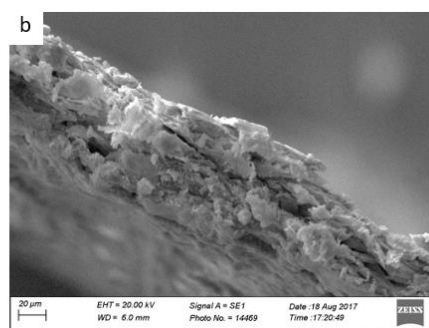
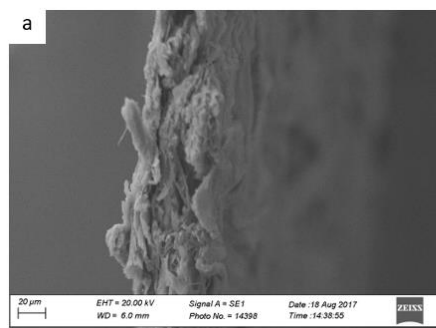
3.4.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) na sessão transversal dos papéis multicamadas

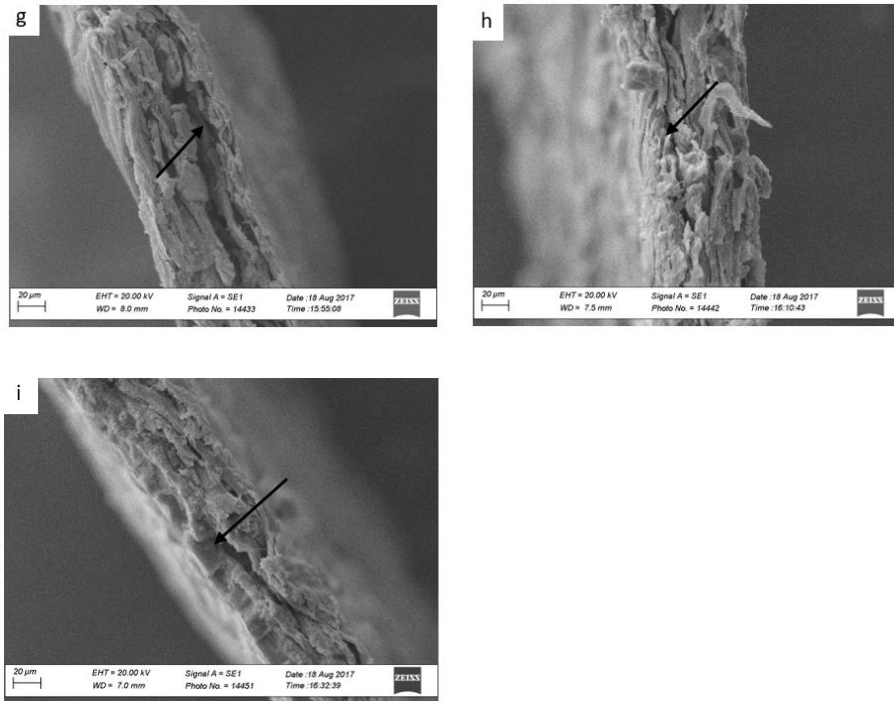
As micrografias da seção transversal dos papéis multicamadas também mostram que os espaços vazios presentes em Ref 60 diminuiram com a incorporação das camadas de nanofibrilas celulósicas, montmorillonita e emulsões de ceras de carnaúba e de abelha (Figura 13) como visto anteriormente nas micrografias de MEV da superfície.

Em algumas das imagens ainda é possível observar as camadas sobre a superfície de Ref 60, indicadas pelas setas nas Figuras 13c, 13g, 13h e 13i. Nas micrografias de NF e NF/EC, Figuras 13g e 13i, a camada de nanofibrilas celulósicas e de nanofibrilas celulósicas sobreposta por emulsão de carnaúba aparecem bem definidas e compactas sobre o substrato de papel.

Ainda é possível observar, pelas micrografias da seção transversal dos papéis multicamadas, que as suspensões de revestimento penetraram pelo substrato, preenchendo seus espaços vazios, conforme indicado pela seta na Figura 13e.

Figura 13: Micrografias de MEV da sessão transversal de Ref 60 (a), EA (b), EC (c), MMT (d), MMT/EA (e), MMT/EC (f), NF (g), NF/EA (h) e NF/EC (i).





3.5 Propriedades de barreira ao vapor d'água

Na Tabela 2 estão os resultados encontrados para a taxa de permeabilidade ao vapor d'água (TPVA) e permeabilidade ao vapor d'água (PVA) dos papéis referência e dos papéis multicamadas.

A redução de TPVA e PVA no papel *kraft* de 60 g/m² só não foi observada nos tratamentos com adição das camadas de nanofibrilas celulósicas (NF) e de montmorillonita (MMT), porém estes parâmetros encontrados para MMT e NF foram menores do que os encontrados para Ref 80. Nos tratamentos com camadas das emulsões de ceras de carnaúba (EC) e de abelha (EA) observou-se redução de 87% e 69% em PVA em relação a Ref 60,

respectivamente, e quando comparados com Ref 80 a redução de PVA foi ainda maior, de 96% para EC e 90% para EA.

O melhor resultado de TPVA e PVA observado foi para EC, isto devido à ausência de espaços vazios e homogeneidade na superfície da embalagem multicamada, que diminuiu a permeação de gases, o que pode ser observado na sua micrografia de MEV (Figura 6).

Nos tratamentos com camadas de nanomateriais adicionadas das camadas de emulsão das ceras, foi observado maior redução de PVA nos tratamentos com montmorillonita (76% para MMT/EA e 60% para MMT/EC), do que nos tratamentos com nanofibrilas celulósicas (38% para NF/EA e 53% para NF/EC). Nos tratamentos com montmorillonita, o caminho tortuoso criado em torno das placas de nanoargila forçou o vapor de água a percorrer um caminho mais longo para se difundir através dos papéis multicamadas, o que foi potencializado com a associação das camadas de emulsão das ceras.

Tabela 2: Valores médios de TPVA e PVA encontrados para os tratamentos estudados.

TRATAMENTOS	TPVA (g/m ² .d)	PVA (g.mm/dia.m ² .Kpa)
Ref 60	222,8 ± 15,0	11,1 ± 1,4
Ref 80	502,7 ± 11,8	37,4 ± 0,9
EA	58,9 ± 5,0	3,4 ± 1,0
EC	20,4 ± 3,1	1,4 ± 0,5
MMT	255,5 ± 3,8	17,0 ± 0,3
MMT/EA	59,8 ± 4,1	4,3 ± 1,1
MMT/EC	46,3 ± 2,2	2,6 ± 1,3
NF	315,0 ± 23,7	24,8 ± 2,8
NF/EA	79,8 ± 6,8	5,1 ± 1,1
NF/EC	107,8 ± 12,7	6,8 ± 0,8

Ref 60: papel *kraft* 60 g/m²; Ref 80: papel *kraft* 80 g/m²; EA: papel *kraft* 60 g/m² com emulsão de cera de abelha; EC: papel *kraft* 60 g/m² com emulsão de cera de carnaúba; MMT: papel *kraft* 60 g/m² com montmorillonita; MMT/EA: papel *kraft* 60 g/m² com montmorillonita e emulsão de cera de abelha; MMT/EC: papel *kraft* 60 g/m² com montmorillonita e emulsão de cera de carnaúba; NF: papel *kraft* 60 g/m² com nanofibrilas celulósicas; NF/EA: papel *kraft* 60 g/m² com nanofibrilas celulósicas e emulsão de cera de abelha; NF/EC: papel *kraft* 60 g/m² com nanofibrilas celulósicas e emulsão de cera de carnaúba.

O aumento de TPVA e PVA dos tratamentos cujo o papel de 60g/m² foi revestido apenas com camadas de nanofibrilas celulósicas (NF) e de montmorillonita (MMT) pode estar associado a menor quantidade de material depositada sobre o papel, visto que estes foram os tratamentos que atingiram a menor gramatura (83,4 e 80,7 g/m², respectivamente). Segundo Silva (2016) camadas finas não funcionam como barreira para impedir a passagem de gases, o que foi verificado nas micrografias de MMT e NF (Figuras 7 e 10), onde ainda é possível ver as fibras que compõe o papel. E, também, pode estar associada ao caráter hidrofílico destes nanomateriais.

Outros autores também observaram a redução das propriedades de barreira ao vapor de água em papéis revestidos com ceras de abelha e carnaúba. Sothornvit (2009) observou a redução de PVA em papel revestido com HPMC e cera de abelha, enquanto Zhang et al. (2014) observaram redução de 69,2% em TPVA de papéis revestidos por quitosana e cera de abelha e Despond et al. (2005) observaram que a absorção de água em papel revestido com quitosana diminui ainda mais com uma camada de cera de carnaúba sobre a camada de quitosana.

4 Conclusões

Os papéis revestidos foram mais eficientes quanto a hidrofobicidade e quanto a barreira ao vapor de água quando comparados aos não revestidos.

Os papéis revestidos com emulsão de cera de abelha apresentaram maiores ângulos de contato, portanto são papéis mais hidrofóbicos.

A incorporação de emulsão de ceras de carnaúba e de abelha no papel reduz PVA do papel de 60g/m² em 87% e 96%, respectivamente. Em relação ao papel de 80 g/m² a redução de 68% e 90% para papel revestidos com emulsão de cera de carnaúba e de abelha, respectivamente. Os papéis revestidos com

montmorillonita e emulsão de ceras apresentaram maior redução de PVA do que os revestidos com NF e emulsão de ceras.

As imagens de MEV da superfície dos papéis multicamadas e na sessão transversal mostraram que a adição de nanofibrilas celulósicas, montmorillonita e emulsão de ceras de carnaúba e abelha reduzem a ocorrência de espaços vazios no papel.

Portanto, este trabalho mostra o alto potencial das ceras de carnaúba e abelha como revestimento de papel para melhoria da hidrofobicidade e das propriedades de barreira ao vapor de água de papéis multicamadas, e como a combinação de camadas de nanomateriais (nanofibrilas de celulose e montmorillonita) com camadas de emulsão das ceras influência nessas propriedades.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS

ABE, K.; IWAMOTO, S.; YANO, H. Obtaining Cellulose Nanofibers with a Uniform Width of 15 nm from Wood, **Biomacromolecules**, v. 8, p. 3276-3278, 2007.

AFRA, E; MOHAMMADNEJAD, Saeed; SARAHEYAN, Ahmadreza. Cellulose nanofibils as coating material and its effects on paper properties. **Progress In Organic Coatings**, v. 101, p.455-460, dez. 2016.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Portaria nº 177, de 04 de março de 1999. Diário Oficial da União, Poder Executivo, de 08 de março de 1999. Aprova o **Regulamento técnico sobre disposições gerais para embalagens e equipamentos celulósicos em contato com alimentos** e seus anexos. Brasília, 1999.

ALMEIDA, Monique Lombardo de. **Estabilidade de emulsões de água-em-óleo na presença de campo elétrico externo**. Dissertação mestrado de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2014.

ALVES, M. O.; COÊLHO, J. D. **Extrativismo da carnaúba: relações de produção, tecnologia e mercados**. Fortaleza: Banco do Nordeste do Brasil, 2008.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM - **E96-95**: Standard test method for water vapor transmission of material, Philadelphia, 1995

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM **D 638-01**. Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. 2001.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM **D3985-05**, Standard Test Method for Oxygen Gas Transmission Rate Through Plastic Film and Sheeting Using a Coulometric Sensor, Philadelphia, 2010. 6p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. - **E-104-85**: Standard practice for maintaining constant humidity by means of aqueous solutions”, Pennsylvania, 1991. 5p.

AMINI, Elahe et al. Silver-nanoparticle-impregnated cellulose nanofiber coating for packaging paper. *Cellulose*, [s.l.], v. 23, n. 1, p.557-570, 9 jan. 2016.

Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s10570-015-0846-1>.

BANDERA, Davide et al. Polylactide/Montmorillonite hybrid latex as a barrier coating for paper applications. **Polymers**, [s.l.], v. 8, n. 3, p.75, 4 mar. 2016.

BARDET, R. et al. Substitution of nanoclay in high gas barrier films of cellulose nanofibrils with cellulose nanocrystals and thermal treatment. P.1227-1241, 2015.

BAUDET, L.M.L. Armazenamento de sementes. In: PESKE, S.T.; ROSENTAL, M.D.; ROTA, G.R. (ed.). **Sementes: fundamentos científicos e tecnológicos**, Pelotas: Ed. Universitária – UFPel, p.370-418, 2003.

BRASIL. ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução – RDC n.º 2, de 15 de janeiro de 2007 – **Regulamento Técnico Sobre Aditivos Alimentares**. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/9a67750047457f218ac0de3fb4c6735/RD_C_2_2007.pdf?MOD=AJPERES>. Acesso em: 20/06/2017.

BUFALINO, L.; SENA NETO, A.R.; TONOLI, G.H.D.; FONSECA, A.S.; COSTA, T.G.; MARCONCINI, J.M.; COLODETTE, J.L.; LABORY, C.R.G.; MENDES, L.M. How the chemical nature of Brazilian hardwoods affects nanofibrillation of cellulose fibers and film optical quality. **Cellulose**, v. 22, p. 3657–3672, 2015.

D’ALVA, O. A. O extrativismo da carnaúba no Ceará. **Fortaleza: Banco do Nordeste do Brasil**, p. 172, 2007.

DALTIN, D. Emulsionantes: química, propriedades e aplicações. **São Paulo: Blucher**, 2012.

DESPOND, S.; ESPUCHE, N.; CARTIER, N.; DOMARD, A. Barrier properties of paper-chitosan and paper-chitosan-carnauba wax films. **J Appl Polym Sci**, 98:704–10, 2005.

DIAS, M. V. Filmes a base de quitosana incorporados com α -tocoferol e montmorilonita para aplicação em embalagens funcional e antioxidante / Marali

Vilela Dias. – Lavras : UFLA, 2013. 172 p. **Tese (doutorado)** – Universidade Federal de Lavras, 2012.

DUNCAN, Timothy V. Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: Barrier materials, antimicrobials and sensors. **Journal Of Colloid And Interface Science**, [s.l.], v. 363, n. 1, p.1-24, nov. 2011.

FARRIS, Stefano et al. Development of polyion-complex hydrogels as an alternative approach for the production of bio-based polymers for food packaging applications: a review. **Trends In Food Science & Technology**, [s.l.], v. 20, n. 8, p.316-332, ago. 2009.

FLOODY, M. Calabi; THENG, B. K. G.; MORA, M. L.. Natural nanoclays: applications and future trends — a Chilean perspective. **Clay Minerals**, [s.l.], v. 44, n. 2, p.161-176, 1 jun. 2009.

FONSECA, C.S.; SILVA, T. F.; SILVA, M. F.; OLIVEIRA, I. R. C.; MENDES, R. F.; HEIN, P. R. G.; MENDES, L. M.; TNOLI, G. H. D. Micro/nanofibrilas celulósicas de eucalyptus em fibrocimentos estruturados. **Cerne(UFLA)**, v22, p.59-68, 2016.

GUIMARÃES, M. JR.; BOTARO, V.R.; NOVACK, K.M.; FLAUZINO NETO, W.P.; MENDES, L.M.; TONOLI, G.H.D. Preparation of cellulose nanofibrils from bamboo pulp by mechanical defibrillation for their applications in biodegradable composites. **J Nanosci Nanotechnol**, v. 15, p. 6751–6768, 2015

HANDFORD, C.E.; DEAN, M.; HENCHION, M.; SPENCE, M.; ELLIOTT, C.T; CAMPBELL, K. Implications of nanotechnology for the agri-food industry: opportunities, benefits and risks. **Trends in Food Science & Technology**. v. 40, p. 226-241, 2014.

HERRERA, Martha A.; MATHEW, Aji P.; OKSMAN, Kristiina. Gas permeability and selectivity of cellulose nanocrystals films (layers) deposited by spin coating. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 112, p.494-501, nov. 2014.

HULT, E.; IOTTI, M.; LENES, M. Efficient approach to high barrier packaging using microfibrillar cellulose and shellac. **Cellulose**, v. 17, p.575–586. 2010

JO, W. et al. Quality and microbial safety of Fuji apples coated with carnauba-shellac wax containing lemongrass oil. **Food Science and Technology**, v. 55, n. 2, p. 490-497, 2014.

KK, G.; KO, S. Overview on in polymer-nano clay composite paper coating for packaging application. **Journal of Material Science & Engineering, Libertyville**, v. 4, p. 151, 2015.

LAVOINE, N ; GUILLARD V., DESLOGESA I., GONTARD N.; BRAS J. Active bio-based food-packaging : Diffusion and release of active substances through and from cellulose nanofiber coating toward food-packaging design. **Carbohydrate Polymers**, 149, pp.40–50, 2016.

LAVOINE, N.; DESLOGES, I.; DUFRESNE, A.; BRAS, J. Microfibrillated cellulose—its barrier properties and applications in cellulosic materials: a review. **Carbohydr Polym**, v. 90, p.735–764, 2012.

LI, X.; TABIL, L. G.; PANIGRAHI, S. Chemical Treatments of Natural Fiber for Use in Natural Fiber-Reinforced Composites: A Review. **J. Polym. Environ**, v. 15, n.1, p. 25- 33, 2007.

MIRMEHDI, S. et al. Cellulose nanofibrils/nanoclay hybrid composite as a paper coating: effects of spray time, nanoclay content and corona discharge on

barrier and mechanical properties of the coated papers. **Food Packaging and Shelf Life**, Amsterdam, p. 1-8, Nov. 2017.

MOUSAVI, S. M. Mazhari et al. Cellulose nanofiber/carboxymethyl cellulose blends as an efficient coating to improve the structure and barrier properties of paperboard. *Cellulose*, [s.l.], v. 24, n. 7, p.3001-3014, 27 abr. 2017.

OJJO, V.; RAY, S. S. Processing strategies in bionanocomposites. **Progress in Polymer Science**, v. 38, p. 1543-1589, 2013.

OLIVEIRA, VICTOR RAFAEL LEAL DE - **Avaliação da incorporação de cera de abelha na hidrofobização de filmes biopoliméricos e seu efeito como cobertura na conservação pós-colheita da goiaba** - Dissertação Pós graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal Rural do Semiárido, Mossoró - RN ,2017.

OURIQUE, P. A.; CRUZ, R. C. D.; ZORZI, J. E. Influência da cera de carnaúba no comportamento reológico de misturas usadas na moldagem por injeção em baixa pressão. **Cerâmica**, [s.l.], v. 61, n. 357, p.71-76, mar. 2015.

RHIM, J., PARK, H.; SIK HA, C. Bio-nanocomposites for food packaging applications. **Progress in Polymer Science**, v.38, p. 1629– 1652, 2013

SILVA, Daniela Leocádia. **Influência da adição de nanocristais e nanofibras de celulose extraídas de bagaço de cana de açúcar nas propriedades de embalagens biodegradáveis**. 2016. 168 f. Tese (Doutorado) - Curso de Alimentos, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2016.

SOTHORNVIT, R. Effect of hydroxypropyl methylcellulose and lipid on mechanical properties and water vapor permeability of coated paper. **Food Res Int** .p. 307, 2009.

SYVERUD, K.; CHINGA-CARRASCO, G.; TOLEDO, J.; TOLEDO, P.G. A comparative study of *Eucalyptus* and *Pinus radiata* pulp fibres as raw materials for production of cellulose nanofibrils. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, n. 3, p. 1033-1038, 2011.

TARRÉS, Q. et al. The feasibility of incorporating cellulose micro/nanofibers in papermaking processes: the relevance of enzymatic hydrolysis. *Cellulose*, [s.l.], v. 23, n. 2, p.1433-1445, 26 fev. 2016.

TONOLI, G. H. D. Preparation of cellulose nanofibrils from bamboo pulp by mechanical defibrillation for their applications in biodegradable composites. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, Stevenson Ranch, v. 15, n. 9, p. 6751-6768, Sept. 2015

TONOLI, G.H.D.; TEIXEIRA, E.M.; CORREA, A.C.; MARCONCINI, J.M.; CAIXETA, L.A.; PEREIRA-DA-SILVA, M.A.; MATTOSO, L.H.C. Cellulose micro/nanofibres from *Eucalyptus kraft* pulp: preparation and properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 89, n. 1, p. 8- 88, 2012.

UGALDE, Mariane Lobo. **Biofilmes ativos com incorporação de óleos essenciais**. 2014. 168 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Alimentos, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai, Erechim –RS, 2014.

WANG, Shanhui; JING, Yi. Effects of formation and penetration properties of biodegradable montmorillonite/chitosan nanocomposite film on the barrier of package paper. **Applied Clay Science**, [s.l.], v. 138, p.74-80, mar. 2017.

YOUSSEF, A. M.; EL-SAYED, S. M.; SALAMA, H. H.; EL-SAYED, H. S.; DUFRESNE, A. Evaluation of bionanocomposites as packaging material on properties of soft white cheese during storage period. **Carbohydrate Polymers**, v. 132, p. 274-285, 2015.

ZHANG, Weiwei; XIAO, Huining; QIAN, Liying. Enhanced water vapour barrier and grease resistance of paper bilayer-coated with chitosan and beeswax. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 101, p.401-406, jan. 2014.

TERCEIRA PARTE

1 CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES

O papel tem forte potencial para ser usado em na confecção de embalagens por ser um material abundante, de baixo custo, reciclável e de origem renovável, porém apresenta algumas limitações quanto as propriedades de barreira e propriedades mecânicas. Assim, fica clara a necessidade de testar variáveis para o desenvolvimento de embalagens celulósicas multicamadas, afim de contornar os problemas existentes e conferir melhores propriedades de barreira ao vapor de água e propriedades mecânicas a embalagens de papel. Desta forma, este trabalho buscou avaliar o efeito da adição de nanofibrilas celulósicas, nanoargila e emulsão de ceras de abelha e carnaúba nas propriedades de barreira ao vapor de água e propriedades mecânicas do papel.

Na primeira parte do trabalho está uma introdução ao tema e o referencial teórico, no qual foram abordados os materiais utilizados para a realização deste trabalho. Na segunda parte está o artigo científico, no qual foi avaliado o efeito de cada camada de nanofibrilas celulósicas, nanoargila e emulsão de ceras de abelha e carnaúba nas propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água, na microestrutura e na molhabilidade de papéis *kraft* de 60 g/m² revestidos e papéis *kraft* de 60 e 80 g/m² não revestidos.

Os resultados mostraram que os papéis revestidos pelas emulsões de ceras são mais eficientes na barreira ao vapor de água quando comparados com os não revestidos. Ao verificar as microscopias de MEV dos papéis, foi observado que a adição das camadas de nanofibrilas celulósicas, nanoargila e emulsão de ceras reduziu consideravelmente a quantidade de espaços vazios presente no papel.

A adição desses materiais no papel também influenciou a molhabilidade do papel. Os papéis com emulsão de cera de abelha atingiram hidrofobicidade (ângulo de contato com água $> 90^\circ$), enquanto os revestimentos de nanofibrilas celulósicas, nanoargila e emulsão de cera de carnaúba reduziram o ângulo de contato do papel de 60 g/m². Em comparação ao papel de 80 g/m² nenhum revestimento conseguiu superar o ângulo formado entre a gota de água e sua superfície (102,5°).

Esta dissertação de mestrado mostra que a combinação de nanofibrilas celulósicas, nanoargila e emulsão de ceras de abelha e de carnaúba como camadas contribuem para a melhoria das propriedades de barreira ao vapor de água de papel *kraft*, assim como a incorporação de camadas de emulsão de cera de abelha agrega hidrofobicidade a ele. Além de confirmar a viabilidade do método de formação de camadas por espatulagem das camadas uma a uma para a produção dos papéis multicamadas.

Este trabalho propõe explicação para os mecanismos e as modificações que ocorrem na estrutura do papel após o seu revestimento, e pretende contribuir para futuros trabalhos na área de papéis multicamadas.

Como sugestões para futuros trabalhos têm-se a produção de papéis multicamadas usando os materiais estudados nessa pesquisa associados a novos materiais, bem como a realização de testes mecânicos, de permeação a óleo e a gases O₂ e CO₂ para avaliação de outras propriedades dos papéis multicamadas produzidos.