



**ISABELLA PEREIRA NUNES**

**CARACTERIZAÇÃO DE PAPÉIS CONTENDO EMULSÃO DE  
NANOLIGNINA E CERA DE COCO NO  
DESENVOLVIMENTO DE PAPÉIS REVESTIDOS**

**LAVRAS – MG  
2023**

**ISABELLA PEREIRA NUNES**

**CARACTERIZAÇÃO DE PAPÉIS CONTENDO EMULSÃO DE  
NANOLIGNINA E CERA DE COCO NO  
DESENVOLVIMENTO DE PAPÉIS REVESTIDOS**

Trabalho de Conclusão de curso  
apresentado à Universidade  
Federal de Lavras, como parte das  
exigências do Curso de  
Engenharia Química, para a  
obtenção do título de Bacharel.

Orientador

Prof. Dr. João Moreira Neto

Coorientador

Prof. Dr. Adriano Reis Prazeres Mascarenhas

**LAVRAS – MG  
2023**

## RESUMO

O aumento progressivo no uso de produtos de fontes não renováveis e não biodegradáveis, vem causando diversas perturbações ao ecossistema, assim o desenvolvimento de produtos alternativos e mais sustentáveis vem ganhando relevância. Um dos materiais com grande potencial, são produtos à base de lignina. Este estudo teve como objetivo a preparação de revestimento contendo emulsão de cera de coco, nanolignina (NL) e nanofibrila celulósica (NFFC) e avaliar propriedades hidrofóbicas, composição química e propriedades mecânicas de papéis kraft. Foram preparadas diferentes composições da emulsão, variando a quantidade de NL em 0,5%, 1,0%, 1,5%, 2,0% e 2,5% (m/m), os tratamentos foram comparados com o papel kraft sem revestimento (controle). Os resultados de ângulo de contato, mostraram que a adição das camadas de revestimento levou a uma redução na hidrofobicidade dos papéis em relação ao controle, apresentando uma redução na molhabilidade e no ângulo de contato de aproximadamente 23% se comparado ao papel não revestido, além disso, apresentou um aumento da energia de superfície média de aproximadamente 26% para as amostras. Para os testes mecânicos, os revestimentos apresentaram uma redução das suas propriedades em comparação ao papel controle. As reduções tanto das propriedades hidrofóbicas quanto mecânicas podem ser explicadas pela adição da nanolignina na emulsão, devido a quantidade de água presente, que permitiu a penetração da solução nas fibras do papel.

Palavras-chave: Hidrofobicidade; Nanopartículas; Biopolímero; Modificação de Superfície; Partículas Sólidas.

## ABSTRACT

The progressive increase in the use of products from non-renewable and non-biodegradable sources has caused several disruptions to the ecosystem, so the development of alternative and more sustainable products is gaining relevance. One of the materials with great potential is lignin-based products. The aim of this study was to prepare a coating containing an emulsion of coconut wax, nanolignin (NL) and cellulose nanofibrils (NFFC) and to evaluate the hydrophobic properties, chemical composition and mechanical properties of kraft papers. Different emulsion compositions were prepared, varying the amount of NL from 0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0% and 2.5% (m/m), the treatments were compared with uncoated kraft paper (control). The contact angle results showed that the addition of the coating layers led to a reduction in the hydrophobicity of the papers compared to the control, showing a reduction in wettability and contact angle of approximately 23% compared to the uncoated paper, as well as an increase in the average surface energy of approximately 26% for the samples. For the mechanical tests, the coatings showed a reduction in their properties compared to the control paper. The reductions in both hydrophobic and mechanical properties can be explained by the addition of nanolignin to the emulsion, due to the amount of water present, which allowed the solution to penetrate the paper fibers.

Keywords: Hydrophobicity; Nanoparticles; Biopolymer; Surface Modification; Solid Particles.

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	5
2 OBJETIVOS.....	7
2.1 Objetivos Gerais .....	7
2.2 Objetivos Específicos .....	7
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	8
3.1 Embalagens.....	8
3.2 Lignina.....	9
3.3 Nanopartícula de lignina.....	11
3.4 Nanofibrilas Celulósicas.....	13
3.5 Ceras .....	14
3.6 Emulsões.....	15
4 METODOLOGIA.....	18
4.1 Matérias .....	18
4.2 Obtenção da nanolignina .....	18
4.3 Síntese das Emulsões.....	18
4.4 Produção dos papéis multicamadas .....	19
4.5 Ângulo de Contato, Energia Livre de Superfície e Molhabilidade .....	20
4.6 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR).....	20
4.7 Ensaio mecânicos.....	20
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	21
5.1 FTIR .....	21
5.2 Ângulo de contato, molhabilidade e Energia de Superfície .....	22
5.3 Testes mecânicos .....	25
6 CONCLUSÃO.....	27
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	28

## 1 INTRODUÇÃO

As exigências dos consumidores e os requisitos das agências reguladoras no sentido de utilizar embalagens mais ecológicas e menos poluentes levaram a sociedade a considerar materiais de embalagem feitos a partir de recursos renováveis para substituir ou reduzir a utilização de polímeros sintéticos. As películas biodegradáveis e/ou comestíveis têm o potencial de reduzir alguns materiais de embalagem poliméricos sintéticos tradicionais para aplicações específicas. Nos últimos anos, os filmes e revestimentos biodegradáveis preparados com proteínas animais e vegetais têm recebido uma atenção crescente e estão, cada vez mais, sendo utilizados na indústria de embalagens devido à sua abundância relativa, capacidade de formação de película e biodegradabilidade (CALVA, 2019).

Em grande parte, devido à natureza dos materiais de embalagem e à sua utilização específica, a indústria das embalagens assenta num modelo linear em que as embalagens são concebidas, produzidas, consumidas e eliminadas. Esta situação gera uma quantidade substancial de resíduos, o que constitui atualmente uma preocupação crescente para o ecossistema terrestre (ZHU, 2022). Dessa forma, a reutilização de resíduos da indústria são uma opção sustentável para o desenvolvimento de novas embalagens, e um exemplo são os resíduos de papel que podem ser uma matéria-prima para uma série de produtos com diferentes valores agregados. Os aspectos físicos, económicos e ambientais da reciclagem de resíduos de papel são analisados para a produção de material compósito, nanofibras e nanocristais de celulose, tijolos com componentes de papel, carbono poroso, filme de biopolímero entre outros materiais (OZOLA, 2019).

A indústria de papel e celulose é uma das que mais cresce atualmente no Brasil e no mundo. Em 2018 o Brasil se consolidou como o segundo maior produtor mundial de celulose, atrás apenas dos Estados Unidos da América (EUA), segundo o relatório de 2019 da indústria brasileira de árvores (IBÁ) 21,1 milhões de toneladas de fibras de celulose foram produzidas no ano de 2018 e cerca de 14,7 milhões de toneladas foram exportadas (ALMEIDA, 2020).

A celulose é o polímero mais abundante do planeta, pois é o principal elemento estrutural de todas as plantas. Porém, a sua natureza hidrofílica e a rede porosa formada pelas fibras, limitam as propriedades de barreira ao vapor d'água do papel, e conseqüentemente, as suas propriedades mecânicas, quando no estado macro/microscópico e sem nenhum tipo de tratamento ou revestimento. Para aplicações que requerem resistência à umidade, o papel é geralmente revestido com uma camada de polietileno ou cera, originando embalagens

multicamadas (SHOGREN *et al.*, 2019; MATOS *et al.*, 2019). Especialmente, a barreira de água e vapor de água muito mais baixa em comparação com os termoplásticos sintéticos convencionais aumentou a alta demanda no desenvolvimento de novas estratégias para melhorar suas propriedades de barreira (WANG *et al.*, 2021).

A lignina é a segunda biomassa natural mais abundante, depois da celulose, e pode ser encontrada nas plantas terrestres (KAI *et al.*, 2016). O efeito de reforço da lignina em uma matriz polimérica depende intensamente do tamanho da partícula e da forte ligação interfacial com a própria matriz (YANG; KENNY; PUGLIA, 2015).

Noutra ponta, pesquisadores começaram a investigar como usar a lignina em nanoescala, e muitas abordagens químicas/físicas diferentes foram desenvolvidas para obter nanopartículas de lignina (NL) de diferentes recursos (YANG *et al.*, 2018). As nanopartículas tornaram-se importantes materiais de valor agregado em vários campos por causa de suas características notáveis, incluindo a alta proporção de área de superfície para volume e grande número de grupos funcionais de superfície. A incorporação de nanopartículas tem sido amplamente utilizada para melhorar as propriedades físicas, mecânicas e térmicas dos polímeros (CAO *et al.*, 2021).

De acordo com WANG *et al.* (2021) a modificação hidrofóbica ou introdução de componentes hidrofóbicos é uma abordagem eficaz para retardar a penetração da molécula de água. Os papéis revestidos de cera natural são, atualmente, grande foco de estudo para embalagens alternativas, devido à alta hidrofobicidade da cera. A cera é usada como tratamento, laminação, revestimento ou impregnação de papel de contato primário com alimentos para os produtos onde a gordura e as propriedades de barreira à água são cruciais. A cera de carnaúba e a cera de abelha foram estudadas em vários tipos de camadas de revestimento composto de papel para melhorar as propriedades de barreira à umidade do papel (TYAGI *et al.*, 2021).

Diferentes técnicas de fabricação, como litografia, revestimentos, sol-gel e tratamento hidrotérmico são utilizadas para a micro / nano fabricação das superfícies. Entre essas técnicas, os revestimentos oferecem a vantagem distinta de serem altamente versáteis em termos de materiais e escalabilidade. Quase todos os tipos de materiais podem ser depositados usando diferentes técnicas de revestimento (GUPTA; IVVALA; GREWAL, 2021)

Dessa maneira, esse trabalho tem por objetivo caracterizar papéis revestidos com uma emulsão de cera, nanopartículas de lignina e nanofibrilas celulósicas, realizando um estudo da viabilidade do material na aplicação em papel Kraft para embalagens.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivos Gerais**

Este trabalho teve como objetivo caracterizar papéis Kraft, desenvolvidos por meio da aplicação de emulsões de nanopartículas de lignina, cera de coco e nanofibrila celulósica avaliando propriedades hidrofóbicas, composição química e propriedades mecânicas de papéis para embalagens.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Verificar o impacto da adição das camadas de emulsão sobre o papel na molhabilidade e ângulo de contato;
- Obter uma análise qualitativa dos grupos funcionais presentes no revestimento;
- Avaliar o comportamento mecânico do papel revestido por meio de ensaios de tração e punctura.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Embalagens

A busca pelo desenvolvimento de materiais inovadores e sustentáveis é cada vez mais crescente. Procura-se incorporar subprodutos de outras indústrias, buscando-se obter materiais mais favoráveis ao ambiente, mais econômicos, duráveis, resistentes e com elevada ductilidade (VILA-CHÃ,2012).

Inicialmente, as embalagens eram constituídas por um único material e em muitos casos, esse conceito funciona bem, como para potes de vidro, garrafas de refrigerante de tereftalato de polietileno (PET) ou latas de metal. No entanto, cada um destes materiais tem uma limitação que inibe a sua utilização mais ampla: o vidro é pesado e frágil, o PET não proporciona uma barreira de oxigênio suficiente para muitos produtos e o metal não é transparente. Ao combinar diferentes materiais, os conceitos de embalagem ideais para a maioria dos requisitos de embalagem podem ser adaptados (MORRIS, 2016).

Uma embalagem de duas camadas consiste obviamente em um lado interno, voltado para o produto, e uma camada externa. Normalmente, neste caso, a camada interna proporciona capacidade de vedação e a camada externa resistência contra abrasão, capacidade de impressão ou barreira. Camadas de selante comuns fornecem vedação em baixa temperatura para velocidades rápidas da linha de embalagem e também podem contribuir para o desempenho da barreira (MORRIS, 2016).

Uma embalagem de três camadas proporciona ainda maior flexibilidade no design da embalagem. A capacidade de vedação ainda é a função principal da camada interna, enquanto a camada externa deve fornecer resistência à abrasão, resistência ao calor (durante a vedação), rigidez, integridade estrutural, uma superfície para impressão e, em alguns casos, uma barreira contra umidade. A camada central adicional pode fornecer uma variedade de funções. Uma barreira ao oxigênio pode ser fornecida, por exemplo, por Copolímero de Etileno e Álcool Vinílico (EVOH) ou uma camada de metalização (MORRIS, 2016; Kaiser *et al.*, 2018).

O desempenho funcional de cada camada pode ser controlado ajustando as propriedades do material, como composição, tamanho dos poros, espessura, polaridade, capacidade de absorção de líquido e solubilidade (WANG *et al.*, 2022).

Um tipo bastante comum de embalagem multicamada atualmente são aquelas utilizadas para o armazenamento seguro e prolongado de alimentos como leites e sucos, conhecidas popularmente como “longa vida”. A invenção desse tipo de embalagem teve um impacto muito

grande na indústria, uma vez que revolucionou o conceito de armazenamento principalmente de alimentos perecíveis (MILER, 2023).

Em embalagens Tetra Pak, empresa pioneira nas embalagens tipo longa vida, é possível analisar como cada camada exerce uma função importante na conservação de um produto (Figura 1). A primeira camada de polietileno (externa) atua como barreira à umidade, à camada de papel confere força e rigidez tendo função estrutural, a camada de polietileno do meio da embalagem liga suas camadas anteriores e posteriores, a camada de alumínio atua como barreira a O<sub>2</sub>, luz e a microrganismos e as últimas camadas de polietileno (interior) tem como finalidade evitar contato das camadas anteriores com o produto (TETRA PAK, 2023).

Figura 1 - Multicamadas de uma embalagem cartonada.



Fonte: Tetra Pak (2023).

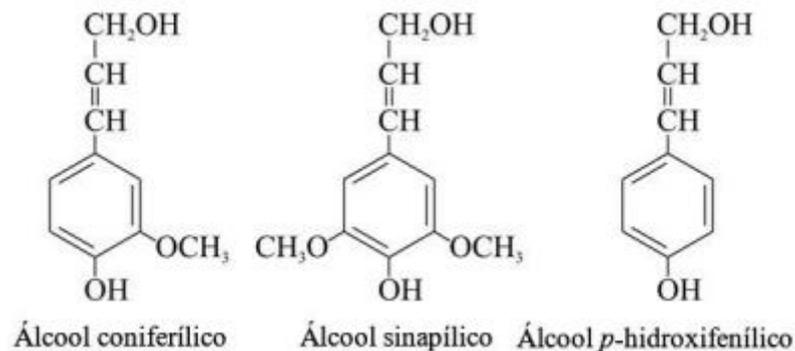
### 3.2 Lignina

A lignina é um componente importante nos tecidos de suporte das plantas vasculares. Além de ser a macromolécula aromática renovável mais abundante na natureza, sua estrutura é responsável por sua atividade antioxidante, antimicrobiana, graças ao seu caráter hidrofóbico, permitindo o transporte de água e nutrientes através da planta, propriedades estabilizadoras, efeitos reforçadores e endurecedores (DAI *et al.*, 2019; LISY *et al.*, 2022). Compreende de 20 a 30% das paredes celulares das plantas lenhosas e, ao formar uma matriz que envolve a celulose e a hemicelulose, confere resistência e proteção à planta (YANG *et al.*, 2019).

Possui características excelentes, incluindo sua natureza ecológica, biodisponibilidade, baixo custo, biodegradabilidade e efeito biológico, bem como seu efeito de reforço na estrutura do compósito, o que o torna um candidato ideal para uma variedade de aplicações, especialmente em matrizes poliméricas para compósitos de alto desempenho como em alimentos e outras aplicações industriais (ASIM *et al.*, 2019).

A lignina é um polímero amorfo que se comporta como um material termoplástico, exibindo uma temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) que varia amplamente dependendo do método de isolamento, água sorvida, peso molecular e histórico térmico (SARKANEN e LUDWIG, 1971), a sua estrutura varia de acordo com o processo de extração e a presença de diferentes grupos funcionais, como: hidroxila, metoxila, carbonila e carboxila etc (BAJWA *et al.*, 2019). Seus vários grupos funcionais é o que concede sua polaridade e a possibilidade deste material de interagir com outras substâncias. É o polímero natural aromático mais abundante, composto por três tipos de unidades estruturais de fenilpropano, como unidades de álcool sinapílico (tipo S), álcool coniferílico (tipo G) e álcool *p*-hidroxifenílico (tipo H) (LAURICHESSE; AVÉROUS, 2014), como pode ser observado na Figura 2.

Figura 2 - As três subunidades de fenilpropano, álcool coniferílico (G), álcool *p*-hidroxifenílico (H) e álcool sinapílico (S).



Fonte: LAURICHESSE; AVÉROUS (2014).

É geralmente classificada em três grupos principais, como lignina de madeira macia, lignina de madeira dura e lignina de grama com base em sua estrutura química de unidades monoméricas (HIGUCHI, 1990). A rigidez da estrutura, depende do grau de substituição, em madeiras macias, a estrutura G é dominante, enquanto a lignina de madeiras duras normalmente contém uma mistura de estruturas S e G com S em predominância, enquanto as estruturas H

predominam nas ligninas encontradas em lignina de grama (DOHERTY; MOUSAVIOUN; FELLOWS, 2011).

As ligninas mais valorizadas incluem materiais produzidos a partir dos seguintes processos: lignossulfonato, kraft, organosolv e soda. Outros métodos incluem explosão a vapor e processos usando vários catalisadores, que são chamados de processos catalíticos. O primeiro passo para isolar a lignina da biomassa nativa é a deslignificação, que envolve a separação da lignina da celulose, hemicelulose e extrativos. Após a deslignificação, segue-se a etapa de modificação ou fracionamento da lignina. Cada via em um processo influencia a qualidade e a pureza do produto de lignina (KROPAT *et al.*, 2020).

A estrutura da lignina é bastante complexa, consistindo em muitos grupos funcionais diferentes com uma ampla variedade de polaridades em toda a estrutura, dando assim à lignina a possibilidade de ser hidrofóbica ou hidrofílica (LISY *et al.*, 2022). Segundo Doherty, Mousavioun e Fellows (2011) a capacidade de controlar a hidrofiliicidade da lignina indica a capacidade de formar materiais compostos com quaisquer polímeros naturais, além disso, as qualidades físico-químicas da lignina pode, em muitos casos, melhorar a resistência à tração e o módulo de volume desses biopolímeros, e ainda atuar como proteção ao composto contra oxidantes, degradação sob luz ultravioleta ou altas temperaturas.

Lisy et al (2022), buscou realizar um estudo acerca da modificação da estrutura da lignina, observando que a potencial aplicação da lignina modificada sempre dependerá dos grupos modificados, porém, ao diminuir o número de grupos hidroxila que são hidrofílicos, o caráter hidrofóbico das macromoléculas da lignina aumentaria, o que poderia levar ao aumento da compatibilidade com a matriz polimérica. Esta abordagem parece promissora na criação de uma nova geração de copolímeros de base biológica de lignina.

### **3.3 Nanopartícula de lignina**

O estudo de materiais cujos tamanhos das partículas que os constituem encontram-se na faixa dos nanômetros (chamados de nanomateriais) ganhou importância nos últimos tempos (ALDO, 2007). São materiais que, por definição, possuem uma dimensão menor que 100 nm. (LAURENT et al., 2010), com extensão do termo “nano” para partículas até 500 nm que apresentem propriedades que as diferenciem do material macroscópico (PAVANELI, 2020; VERT et al., 2012).

A alteração das propriedades de um material ao atingir a escala nanométrica se deve à combinação de dois fatores: enquanto, por um lado, é em objetos com essas dimensões que os efeitos quânticos se manifestam de maneira mais evidente, por outro, se observa que quanto

menor for o tamanho da amostra, mais importantes se tornam os efeitos de superfície, pelo aumento da proporção entre sua área e seu volume (PIMENTA; MELO, 2007).

Sabe-se que um compósito é baseado na combinação de dois ou mais materiais diferentes preparados com o objetivo de desenvolver um produto com as melhores propriedades de ambos. Nas últimas décadas, nanocompósitos poliméricos e bio-nanocompósitos constituídos por (nano)reforços (inorgânicos ou orgânicos) e uma matriz macromolecular orgânica (natural ou sintética) têm atraído muita atenção. No caso dos nanocompósitos de lignina, este polímero orgânico natural pode ter o papel de partícula nanométrica (nanocarga) ou de matriz (sozinho ou em conjunto com outro polímero) (FELDMAN, 2016).

Recentemente, a lignina tem sido utilizada com sucesso para produzir diferentes nanomateriais, como nanopartículas, nanotubos, nanofibras e hidrogéis para diferentes tipos de aplicações. Além disso, a nanopartícula de lignina (NL) possui grupos funcionais que podem ser modificados quimicamente, o que aumenta significativamente seu potencial de aplicação. Diferentes abordagens, como precipitação anti-solvente, reticulação interfacial, polimerização, entre outras, têm sido usadas para produzir NL. (FIGUEIREDO *et al.*, 2018)

Existem diversos métodos para obtenção de materiais em escala nano, dentre eles o método químico, método mecânico e a combinação do químico com o mecânico. O método mecânico utiliza um moinho, que consiste em um disco rotatório e um disco fixo com uma abertura ajustável entre eles para que por meio do contato mecânico o material seja reduzido a tamanhos menores. (POTULSKI, 2012; LOPES; CARNEIRO, 2017)

A uniformidade na distribuição de tamanhos e o controle da relação área/volume proporcionadas pela formação de material nanoparticulado, aliadas às suas propriedades antioxidantes e às possibilidades de modificação química, são algumas das vantagens associadas à produção desse tipo de nanopartícula. Os nanomateriais à base de lignina podem ter usos potenciais em revestimentos de superfície funcionais (por exemplo, nanocompósitos) e em aplicações biomédicas, como entrega de medicamentos/genes e engenharia de tecidos (FIGUEIREDO *et al.*, 2018).

Em seu estudo Yang *et al.*, (2016), avaliaram propriedades térmicas, óticas, mecânicas, migração, antioxidante e atividades antibacterianas, bem como morfológicas à base de álcool polivinílico (PVA), quitosana (CH) e NL com duas diferentes quantidades (1 e 3% m/m) para embalagens. Resultados mecânicos revelaram que a adição de LNP melhorou a resistência à tração e o módulo de Young do PVA, produzindo também um efeito de tenacidade na matriz CH. Além disso, a NL melhorou notavelmente a estabilidade térmica dos sistemas nanocompósitos binários e ternários, também serviu como agente de nucleação, aumentando a

taxa de cristalização, em PVA e barreira, atrasando notavelmente a degradação térmica de nanocompósitos de sistemas binários e ternários.

### 3.4 Nanofibrilas Celulósicas

Os nanomateriais de celulose surgiram como opções sustentáveis e ecológicas para uma ampla gama de aplicações, como modificação de reologia, revestimentos e adesivos, compósitos, espumas, hidrogéis e aerogéis, sistemas de armazenamento de energia, embalagens, dispositivos eletrônicos e dispositivos biomédicos, entre outros (AIMONEN *et al.*, 2022). O termo “celulose fibrilada” é geralmente usado para descrever fibras de celulose que foram divididas em fibrilas menores, incluindo microfibras de celulose e nanofibrilas de celulose (LI *et al.*, 2021)

A nanocelulose, como biopolímero natural, é usada para estabilizar emulsões devido às vantagens de alta disponibilidade como material renovável, alta resistência mecânica, grande área superficial específica, propriedades de barreira, estabilidade dimensional, biodegradabilidade e biocompatibilidade (BRODIN, 2014). Geralmente, com base na diferença de morfologia, a nanocelulose pode ser dividida em três tipos, incluindo nanocristais de celulose (CNC), nanoesferas de celulose (CNS) e nanofibrilas de celulose (NFC), entre elas a NFC tem sido muito estudada para a estabilização de emulsões (FENG, 2022).

As nanofibrilas podem ser obtidas por processos químicos, enzimáticos e físicos. No processo físico, a formação de nanofibrilas ocorre pela desfibrilação da celulose submetida a um processo mecânico de homogeneização, onde é cisalhada, promovendo a exposição e abertura das superfícies anteriormente situadas no interior das fibras, as fibrilas e as nanofibrilas (LUIZ *et al.*, 2017).

A produção de NFC e sua aplicação em diferentes áreas têm ganhado cada vez mais atenção recentemente devido à sua alta resistência e rigidez, combinadas com baixo peso (alta porosidade), biodegradabilidade e renovabilidade (SIRÓ; PLACKETT, 2010). Como resultado de suas propriedades, NFC está sendo estudada para um grande número de áreas de aplicação, incluindo alimentos, cosméticos, produtos farmacêuticos, tintas, aditivos e barreira de papel, produtos médicos, nanocompósitos e produtos de higiene (BRODIN, 2014).

Li *et al.*, (2019) em seu estudo desenvolveu uma emulsão de Pickering utilizando NFC, a emulsão óleo em água foi obtida usando NFC como emulsificantes de partículas, e a emulsão com apenas 0,15% de NFC (m/m) exibiu excelente estabilidade. Todos os resultados indicaram que a NFC exibiu atividade interfacial promissora e poderosa capacidade emulsificante.

O uso de NFC como revestimento para papéis foi avaliado por Amini *et al.*, (2016). No estudo foram preparadas embalagens antimicrobianas misturando nanopartículas de prata coloidal com NFC, e depositando este revestimento híbrido (NFC/Ag) como uma camada em diferentes substratos de papel. Os resultados mostraram que embora a cobertura do revestimento tenha sido influenciada pelas características da superfície do papel e pelo peso do revestimento, quase todas as propriedades (exceto a absorção de água do papel vegetal), incluindo a taxa de transmissão de vapor de água, resistência ao óleo e resistência à tração dos papéis revestidos com NFC/Ag, foram melhoradas em comparação com papéis não revestidos.

### 3.5 Ceras

As ceras são uma das substâncias mais hidrofóbicas disponíveis na natureza, normalmente, podem ser categorizadas em naturais ou sintéticas. As ceras naturais podem ser de fontes renováveis (vegetais e animais) ou não renováveis (minerais). São exemplos da categoria vegetal a cera de carnaúba, candelila, soja, girassol, baga farelo de arroz e rícino. Exemplos da categoria animal inclui cera de abelha e de lã, e como exemplo de ceras minerais Montan e petrolatum. É válido destacar que ceras provenientes de petróleo constituem a fração mais considerável do mercado atual, são frequentemente consideradas como uma entidade de classificação separada, juntamente com as ceras naturais e sintéticas (as duas derivações mais importantes são a parafina e as ceras microcristalinas) (SAJI, 2020).

Geralmente, a textura das ceras varia de macia e pegajosa a dura e plástica ou quebrável a 20 °C, levando em conta que a maioria das ceras tem viscosidade relativamente baixa. Elas são insolúveis em água e a solubilidade em solventes orgânicos é amplamente dependente da temperatura, visto que, as ceras são feitas de substâncias alifáticas de cadeia longa. Usualmente, elas possuem ácidos graxos de cadeia extremamente longa, álcoois primários e secundários, hidrocarbonetos, ésteres de esterol, aldeídos alifáticos, cetonas,  $\beta$ -dicetonas, triacilgliceróis, triterpenos e esteróis (TINTO; ELUFIOYE; ROACH, 2017). Fatores genéticos e ambientais, entretanto, influenciam a qualidade e composição das ceras, as fontes desse componente também influenciam a natureza de seus constituintes, como comprimento da cadeia, grau de insaturação e ramificação. (TINTO; ELUFIOYE; ROACH, 2017).

As ceras têm uma ampla gama de aplicações devido a certas propriedades que possuem, são principalmente úteis por suas propriedades de texturização, gelificação de óleo e aumento de viscosidade. Exemplos de outras aplicações são: ligação de óleo em graxa de sapato e batons; repelência à água em drágeas e revestimentos industriais; panificação e plásticos; resistência a arranhões em vernizes e tintas automotivas; plastificação em adesivo- termoplástico e gomas

de mascar; lubrificação em lápis e metalurgia; dispersão em rímel e toners; atrasar a liberação em matrizes agrícolas e farmacêuticas (TINTO; ELUFIOYE; ROACH, 2017).

Além disso, o uso de cera também vem sendo utilizado em emulsões para o revestimento de papéis, fibras, produtos de madeira ou cerâmica ou misturados a uma emulsão aquosa de cimento, tinta ou outros materiais na indústria. Ainda, há um grande interesse em projetar sistemas de emulsão de cera multifuncionais estáveis em líquidos aquosos. O objetivo principal da aplicação de tal emulsão é fornecer ao material, propriedades impermeáveis após evaporação da água (BAYER et al., 2011).

Matos (2018) avaliou a incorporação de nanofibrilas celulósicas, nanoargila e emulsão de ceras na confecção de embalagens. As emulsões foram preparadas na proporção de 1:1:8 (cera:emulsificante:água deionizada), e realizados tratamentos contendo apenas camadas de NFC e camadas de nanoargila (MMT), tratamentos com camadas de NFC sobrepostas por camadas de emulsão de cera de carnaúba (NFC/EC) e de abelha (NFC/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). Ensaio de molhabilidade, MEV e propriedades de barreira ao vapor d'água, mostraram que 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, e como a combinação com camadas de nanofibrilas celulósicas e de nanoargila influenciaram nessas propriedades.

### **3.6 Emulsões**

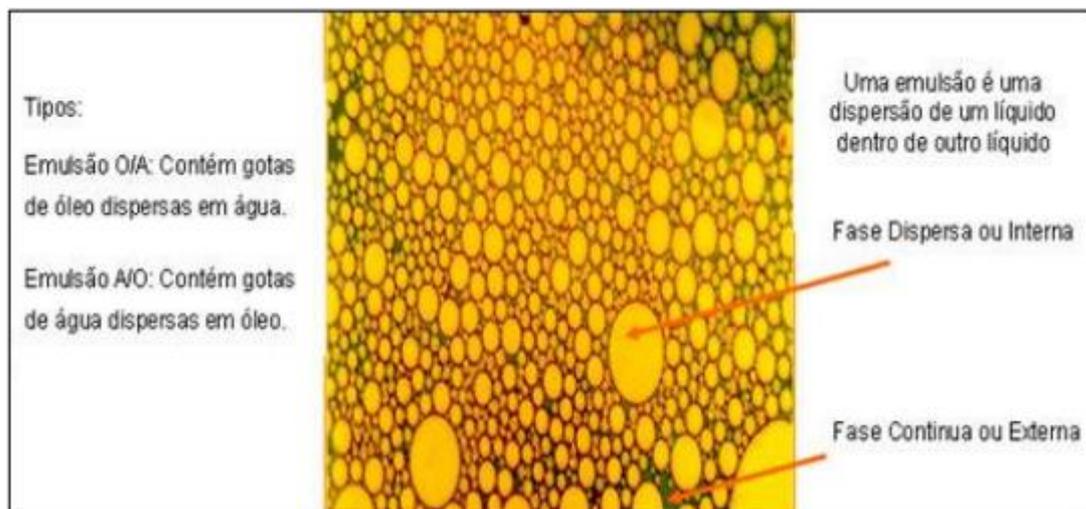
Emulsões, são sistemas em que gotículas de um líquido imiscível são dispersas em outro líquido, sendo importantes em diversas aplicações, desde recuperação de óleo, passando por cosméticos e farmacêuticos, até aplicações alimentícias. As emulsões são termodinamicamente instáveis, e emulsificantes ou estabilizantes são necessários para manter as emulsões cineticamente estáveis por um período mais longo (AAEN *et al.*, 2019).

O processo de produção da emulsão é chamado de homogeneização, que é atingido aplicando energia suficiente à interface óleo/água que quebra o óleo em gotículas menores. Em geral, quanto menor for o tamanho desejado, maior será o consumo de energia necessário. Outro aspecto importante do sistema de emulsão é a seleção do surfactante (emulsificante), que pode determinar não apenas o menor tamanho alcançável, mas também a estabilidade e as características de superfície das gotículas de emulsão, isto é, alternando a combinação de materiais tensoativos e condições de processamento, um sistema de emulsão pode conter

diferentes características físicas e químicas que atenderiam aos requisitos de aplicações específicas em alimentos ou em muitos outros campos (HU *et al.* , 2017)

Os surfactantes têm a característica de adsorção rápida na interface, sendo eficientes na diminuição da tensão interfacial entre a água e o óleo e facilitando o rompimento de gotas durante o processo de homogeneização. As partículas sólidas são absorvidas na superfície interfacial estruturando um filme denso entre os líquidos, criando uma barreira cinética contra a coalescência das gotículas (SOUZA, 2019). A coalescência é um processo irreversível que consiste na ruptura dos filmes finos formados entre duas gotas que se unem para formar uma gota maior, a continuidade no processo de coalescência leva à separação das fases que formam a emulsão como pode ser observado na Figura 3 (Yang *et al.*, 2017).

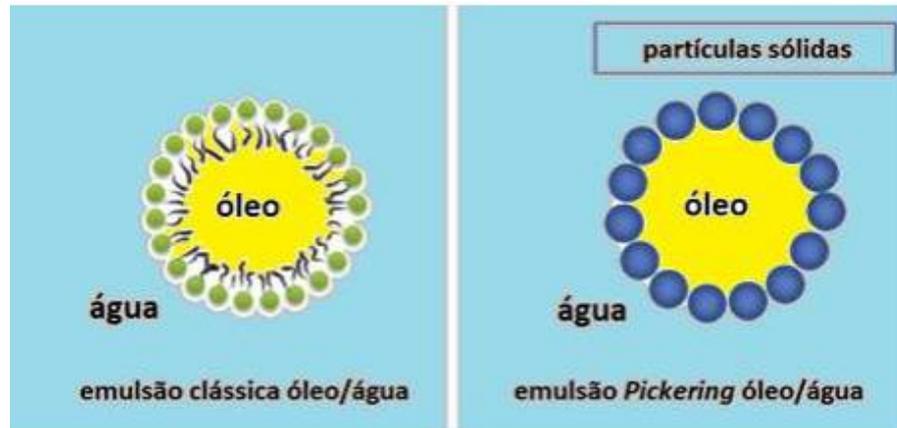
Figura 3 - Exemplo de uma emulsão



Fonte: Villalobos (2010).

Quando as emulsões são estabilizadas com partículas sólidas, dão origem ao que se conhece como emulsões de Pickering (AAEN *et al.*, 2019). A emulsão de pickering, é um tipo de emulsão estabilizada por partículas sólidas localizadas na interface óleo-água, como observado na Figura 4. As emulsões Pickering são mais estáveis contra a coalescência conferindo maior estabilidade às emulsões. As partículas sólidas podem conferir aos materiais preparados características úteis como a condutividade, a reatividade, a porosidade etc., além disso, algumas partículas sólidas de qualidade alimentar têm menor toxicidade, conduzindo assim a uma maior segurança para a sua utilização (Yang *et al.*, 2017).

Figura 4 - Emulsão óleo em água com surfactantes e outra com partículas sólidas



Fonte: Souza (2019).

Partículas de nanocelulose, com diversas proporções e formatos irregulares, têm demonstrado potencial único como estabilizantes de emulsões Pickering, que possuem melhores propriedades emulsificantes do que as partículas esféricas e atendem aos requisitos de serem emulsificantes de partículas sustentáveis e ecologicamente corretos (ZHANG 2022), neste trabalho este tipo de partícula foi utilizado para estabilizar a emulsão preparada.

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 Matérias

Papel kraft comercial de gramaturas de 60 g/m<sup>2</sup> fornecido pela empresa Klabin S/A; A lignina pura extraída do gênero *Eucalyptus*, fornecida pela empresa KLABIN S/A, processada para obtenção de nanopartículas de lignina no departamento de Ciências Florestais, cera de coco (composição: cera de coco, cera de arroz e cera de palma), nanofibrila celulósica e Polissorbato 80 (Tween 80, EHL= 15).

### 4.2 Obtenção da nanolignina

Para a diluição da lignina kraft, em pó, foram usados 200 g de lignina para 4 litros de água, homogeneizada durante 3 horas à 500 rpm por agitação mecânica (agitador Fisatom, modelo:722)

A nanolignina foi obtida por método mecânico a partir do moinho Super Masscolloider Masuko Sangyo MKCA6-2 a 1500 rpm com eficiência energética de 1.0 x 10<sup>4</sup> kWh/ton. O processo foi realizado com um total de 10 passes, com duração de aproximadamente 2 horas e 30 minutos, com distância entre os discos do moinho ajustadas em 100 µm e eficiência energética de 218 kWh, de acordo com a metodologia proposta por Lopes *et al.* (2020).

O teor de sólidos da nanolignina foi obtido por meio da pesagem da amostra úmida e posterior secagem em estufa a 100°C. O cálculo de sólidos foi feito por meio da Equação 1, e obtido um teor de sólidos de 2,68 %.

$$\text{Teor de Sólidos (\%)} = \frac{\text{Massa NL seca (g)}}{\text{Massa NL úmida (g)}} \cdot 100 \quad (1)$$

### 4.3 Síntese das Emulsões

As emulsões foram preparadas na proporção de 1:1:3 (cera: emulsificante: água deionizada) em massa, de acordo com a metodologia proposta por Matos *et al.* (2019). Foram preparadas 5 diferentes composições de emulsão, tendo variações de 0,5%, 1,0%, 1,5%, 2,0% e 2,5% (m/m) de NL, a partir de uma suspensão com 2,68% de sólidos, e mantido uma quantidade de 2,5% (m/m) de NFC, a partir de uma suspensão com 1,56% de sólidos, em relação a massa de cera de coco. A NFC foi utilizada como partícula sólida para estabilização das emulsões.

Em um béquer (300 mL), adicionou-se 30g cera, 30g de tween 80, 5,59 g de NL (equivalente a 0,5%), 48,08 g NFC (equivalente a 2,5%) e 36,32 g de água, em chapa agitadora

e aquecedora, a temperatura de 60°C, de acordo com o ponto de fusão da cera de coco. Foi mantido o aquecimento e agitação por 30 min. Este processo foi repetido para as demais composições de 1,0%, 1,5%, 2,0% e 2,5% (m/m) NL, como mostrado na Tabela 1.

Tabela 1 – Quantidade dos componentes presentes nas emulsões

Composição (%)	Tween 80 (g)	Cera (g)	Água (g)	NL (g)	NFC (g)
0,0	-	-	-	-	-
0,5	30	30	36,32	5,59	48,08
1,0	30	30	30,73	11,19	48,08
1,5	30	30	25,13	16,79	48,08
2,0	30	30	19,53	22,39	48,08
2,5	30	30	13,93	27,99	48,08

Fonte: do autor (2023).

#### 4.4 Produção dos papéis multicamadas

Foram produzidos papéis multicamadas contendo camadas de emulsão de cera de coco, nanolignina e nanofibrila celulósica. As camadas foram depositadas sobre substrato de papel kraft de 80 g/m<sup>2</sup> com o uso de uma seringa, e a máquina de recobrimento de papel laboratorial. Após a aplicação da primeira camada de emulsão, a secagem ocorreu a temperatura ambiente por 24h, à aproximadamente 26 °C, e após secagem dessa camada, a segunda camada foi depositada. O teor de sólidos e viscosidade das emulsões estão apresentados na Tabela 2, assim como a gramatura e espessura dos papéis revestidos.

Tabela 2 – Características das emulsões de cera de coco contendo NFC e diferentes teores de nanolignina (NL) e características dos papéis revestidos.

Teor de NL (%)	Teor de sólidos da emulsão (%)	Viscosidade da emulsão (cP)	Gramatura do papel (g/m <sup>2</sup> )	Espessura do papel (mm)
0	-	-	90,9 ± 1,05	0,13 ± 0,002
0,5	51,6 ± 0,31	1480 ± 20,0	140,5 ± 1,29	0,15 ± 0,007
1,0	51,2 ± 1,70	1040 ± 10,0	139,4 ± 1,22	0,14 ± 0,006
1,5	53,2 ± 0,42	1610 ± 10,0	146,7 ± 4,00	0,14 ± 0,004
2,0	50,6 ± 0,19	1196 ± 15,3	159,6 ± 19,12	0,16 ± 0,011
2,5	49,5 ± 0,34	1210 ± 26,5	135,3 ± 6,59	0,15 ± 0,007

Fonte: do autor (2023).

#### **4.5 Ângulo de Contato, Energia Livre de Superfície e Molhabilidade**

As determinações de ângulo de contato, molhabilidade e energia livre superficial foram realizadas no equipamento KRUSS Drop Shape Analyzer, modelo DSA 25B. Os valores de contribuição polar e dispersiva para a energia superficial (mN/m) dos revestimentos foram medidos pelos ângulos de contato formados pela água destilada, etilenoglicol, glicerol, 1-brononaftaleno e dióxido de metano. O ângulo de contato e a energia superficial foram obtidos por meio do software Advance. A molhabilidade foi obtida pela medida do ângulo de contato formado pelas gotas de água destilada sobre a superfície do material final obtido em 5' e 60' de acordo com os procedimentos descritos na norma TAPPI 458 (TAPPI 2004).

#### **4.6 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)**

Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR) com Refletância Total Atenuada do material final medida em espectrofotômetro Thermo Scientific Nicolet 6700 equipado com um detector KBr-DTGS e um divisor de feixe KBr (Vernon Hills, Illinois, USA), localizado no Laboratório Multiusuário Central de Análise e Prospecção Química da Universidade Federal de Lavras – CAPQL/UFLA. Amostras de cada papel multicamada foram utilizadas para a realização de 32 varreduras na faixa média do infravermelho (4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ ), com resolução de 2  $\text{cm}^{-1}$  para obtenção dos espectros, com o intuito de aferir as principais ligações detectadas na formação estrutural do material final.

#### **4.7 Ensaios mecânicos**

As propriedades mecânicas das amostras foram medidas em analisador de textura (Stable Microsystems, model TATX2i, Inglaterra) de acordo com a ASTM D882-18 (ASTM 2018). Cinco repetições foram realizadas para cada composição do filme. As amostras foram preparadas em tiras (100 mm x 10 mm), fixadas pelas extremidades no suporte de sonda, utilizando uma velocidade de separação de 2 mm/s até a ruptura. Nos ensaios de tração foram obtidos valores de resistência à tração e módulo de Young. Os ensaios foram realizados sob temperatura ambiente constante.

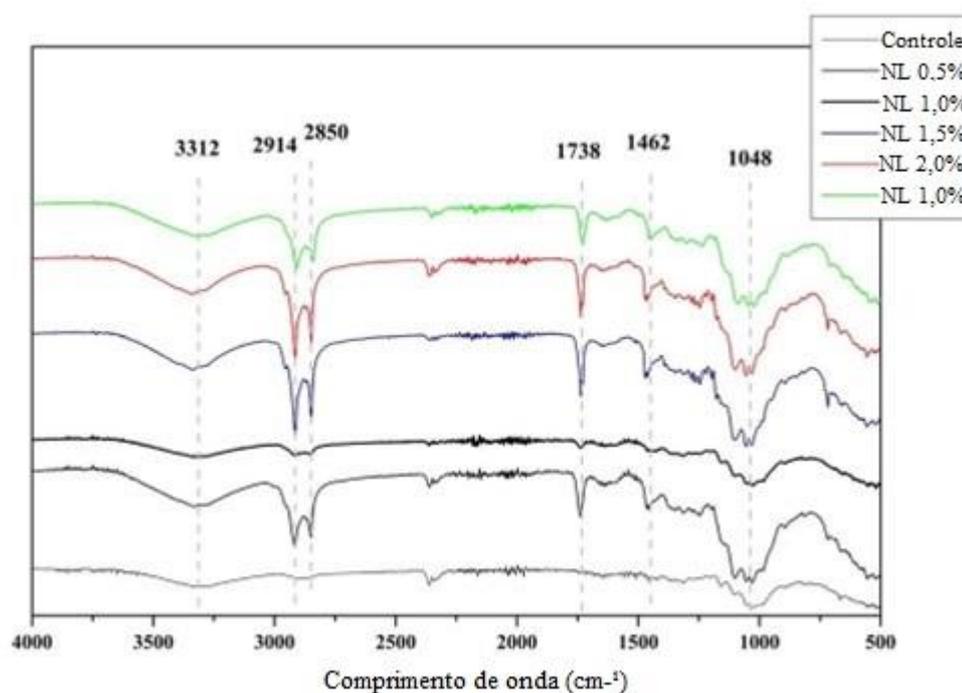
O ensaio de punctura foi realizado no texturômetro (Stable Microsystems, modelo TATX2i, Inglaterra). Os filmes foram cortados em quadrados de 9  $\text{cm}^2$  e fixados em um suporte com orifício central com 2,1 cm de diâmetro. Uma sonda esférica de 5,0 mm de diâmetro (sonda P/5S) foi introduzida perpendicularmente à superfície da película a uma velocidade constante de 0,8 mm/s até a sonda passar através das amostras.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 FTIR

Os grupos funcionais dos papéis revestidos são mostrados na Figura 3. A análise FTIR da amostra de controle exibe as características típicas das bandas de absorção C-H e C-O indicativas de lignina, detectada em  $1113\text{ cm}^{-1}$ ,  $1087\text{ cm}^{-1}$  e  $1030\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. No entanto, estas bandas se sobrepõem a várias bandas de absorção relacionadas com a holocelulose (isto é, hemicelulose e celulose). Além disso, foi detectada uma banda larga observada entre  $3.000$  e  $3.500\text{ cm}^{-1}$  associada a grupos hidroxilas livres (-OH) da lignina (FAIX, 1991; OH et al., 2005; PROFILI, et al., 2020).

Figura 3 - Espectros infravermelhos com transformada de Fourier para papel Kraft revestido com formulações de cera de coco e NFC com diferentes teores de NL.



Fonte: Do autor (2023).

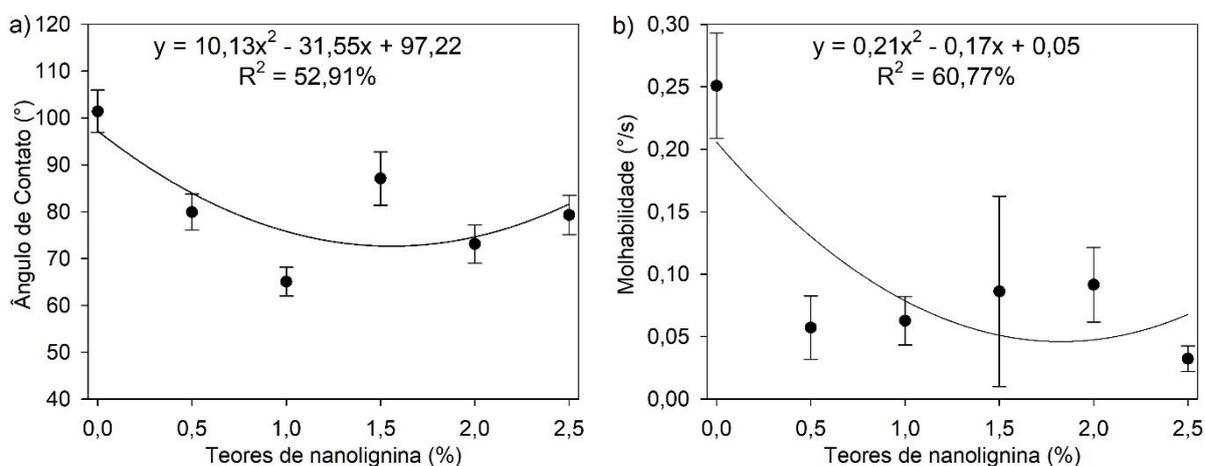
Ainda, o espectro de FTIR adquirido dos papéis revestidos difere daquele da amostra de controle. Primeiro, quatro picos em  $2.900$ ,  $2.850$ ,  $1.740$  e  $1.460\text{ cm}^{-1}$  aparecem com a aplicação da emulsão, tendo um pico menos acentuado apenas na amostra de  $1,0\%$  de NL, o que pode ser explicado por uma menor quantidade ou menor espalhamento de emulsão nesta amostra. Nas bandas compreendidas entre  $2900$  e  $2850\text{ cm}^{-1}$  foram associados às vibrações de estiramento

dos grupos C-H, indicando a presença de cadeias de ácidos graxos saturados, enquanto os picos em 1740 e 1460  $\text{cm}^{-1}$  foram relacionados às vibrações de estiramento C=O de ésteres de ácidos graxos e as vibrações de alongamento C-H, semelhantes às encontradas para o óleo de coco virgem (ROHMAN & MAN, 2011; XIAO *et al.*, 2022). No entanto, a adição de NL também pode afetar os resultados pelos picos característicos em 1740 e 1460  $\text{cm}^{-1}$  relacionados ao estiramento (C = O) no grupo acetil ou vibrações de estiramento C = O de ésteres de ácidos graxos e vibrações de estiramento CH, respectivamente (PRAKASH e MAHADEVAN, 2008; TREVISAN e REZENDE, 2020).

## 5.2 Ângulo de contato, molhabilidade e Energia de Superfície

Nos papéis revestidos com 1,5% de NL pode-se observar um ângulo de contato próximo a 87°, apresentando dentre todos os revestimentos o maior ângulo de contato e uma maior molhabilidade em comparação com os demais tratamentos, mas menor em relação ao papel controle (papel kraft sem tratamento) que apresentou um ângulo de 100° como mostra a Figura 4. Para o revestimento de 1,0% de NL o angulo de contato observado foi o menor, próximo de 65°. Já para as demais amostras (0,5% NL, 2,0% NL, 2,5% NL) os valores de ângulo de contato situaram-se na mesma faixa de variação (~77°) assim como a molhabilidade, desviando apenas para o revestimento de 2,5 % NL que apresentou a mais baixa molhabilidade. Ainda, na Figura 5 é possível observar a adição de uma gota sobre as superfícies dos papéis, para a realização do teste.

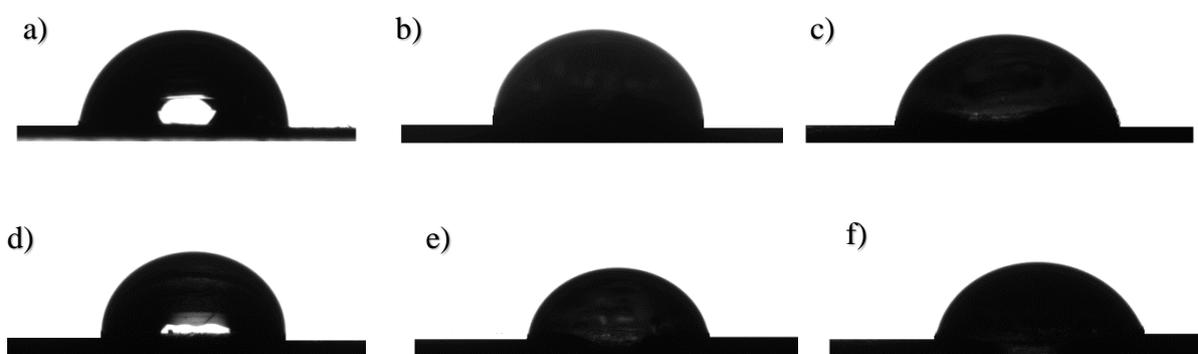
Figura 4 – Análise de ângulo de contato a) e molhabilidade b) de papel Kraft revestido com formulações de cera de coco e NFC com diferentes teores de NL.



Fonte: Do autor (2023).

Estes resultados podem ser explicados devido a adição da nanolignina, sendo possível que o acréscimo de água à cera tenha reduzido sua viscosidade favorecendo o espalhamento da água no papel, assim, aumentando a hidrofiliabilidade do revestimento. Mais especificamente, um ângulo de contato inferior a  $90^\circ$  indica que a molhabilidade da superfície é favorável e o fluido se espalhará por uma grande área na superfície, enquanto ângulos de contato maiores que  $90^\circ$  geralmente significam que a molhagem da superfície é desfavorável, de modo que o fluido minimizará seu contato com a superfície e formar uma gota líquida compacta (YUAN, 2013).

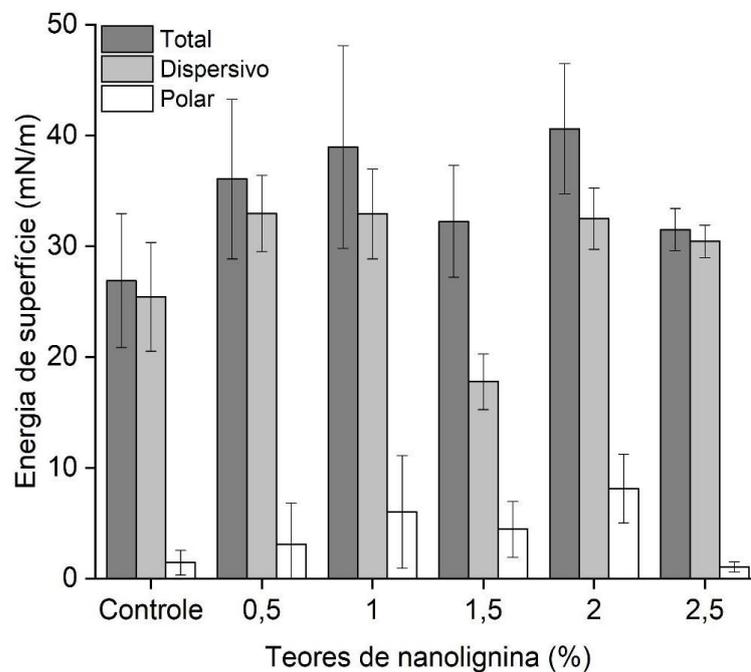
Figura 5 - Ângulo de Contato de papel Kraft revestido com formulações de cera de coco e NFC com diferentes teores de NL. a) Papel controle, b) 0,5% NL, c) 1,0 % NL, d) 1,5 % NL, e) 2,0% NL, f) 2,5% NL



Fonte: Do autor (2023).

A energia superficial pode ser definida como a soma de componentes polares e dispersivos. O componente dispersivo tem caráter mais apolar e é resultante das interações que ocorrem devido às forças de van der Waals. O componente polar provém de interações polares, como ligações de hidrogênio (VOELKEL, 2021). A Figura 6 apresenta as contribuições polares e dispersivas para a energia de superfície dos recobrimentos e do papel controle. As amostras de 0,5%, 1,0%, 1,5%, 2,0% e 2,5% de NL apresentaram um aumento da energia de superfície de aproximadamente 27%, 32%, 21%, 35%, 13%, respectivamente, em relação ao controle. A alteração da energia livre superficial e principalmente da polaridade influenciou diretamente no ângulo de contato da superfície recoberta à água, revelando aumento da hidrofiliabilidade dos tratamentos em relação ao controle. Também pode ser observada a contribuição polar e dispersiva individualmente para cada amostra.

Figura 6 - Análise de Energia de Superfície de papel Kraft revestido com formulações de cera de coco e NFC com diferentes teores de NL.



Fonte: Do autor (2023).

A ocorrência desse aumento da energia de superfície pode ser explicada pela adição das camadas de emulsão sobre o papel, com a aplicação das camadas houve o aumento de espaços vazios sobre a superfície, consequentemente um possível inchamento e contração das fibras do papel e um aumento da rugosidade, como é possível analisar nas imagens de eletromicrografias de varredura realizada em estudo prévio com os mesmos revestimentos (NUNES, 2022). Além disso, a nanofibrila celulósica é um material hidrofílico, o que pode ter auxiliado no aumento da molhabilidade do papel. A energia superficial descreve o grau de energia com a qual as moléculas da superfície de um sólido atraem e permitem a adesão de um fluido, assim, quanto menor o ângulo de contato, maior será a energia superficial do substrato sólido (MADEIRA, 2013).

De forma semelhante, Mascarenhas *et al.*, (2022) ao estudarem o uso de micro/nanofibrilas de celulose de eucalipto branqueada em revestimentos para papel observaram um aumento na energia de superfície e altos valores de molhabilidade para os papéis revestidos. Os autores explicaram que o aumento da energia de superfície e diminuição do ângulo de contato está relacionado com a presença de grupos hidroxilas, responsáveis pela interação com líquidos

polares, sua maior exposição favoreceu a absorção de água pelo papel e conseqüentemente o inchamento das fibras, causando formação de poros, o que pode também ser observado no presente trabalho de acordo com os resultados obtidos pela análise de FTIR.

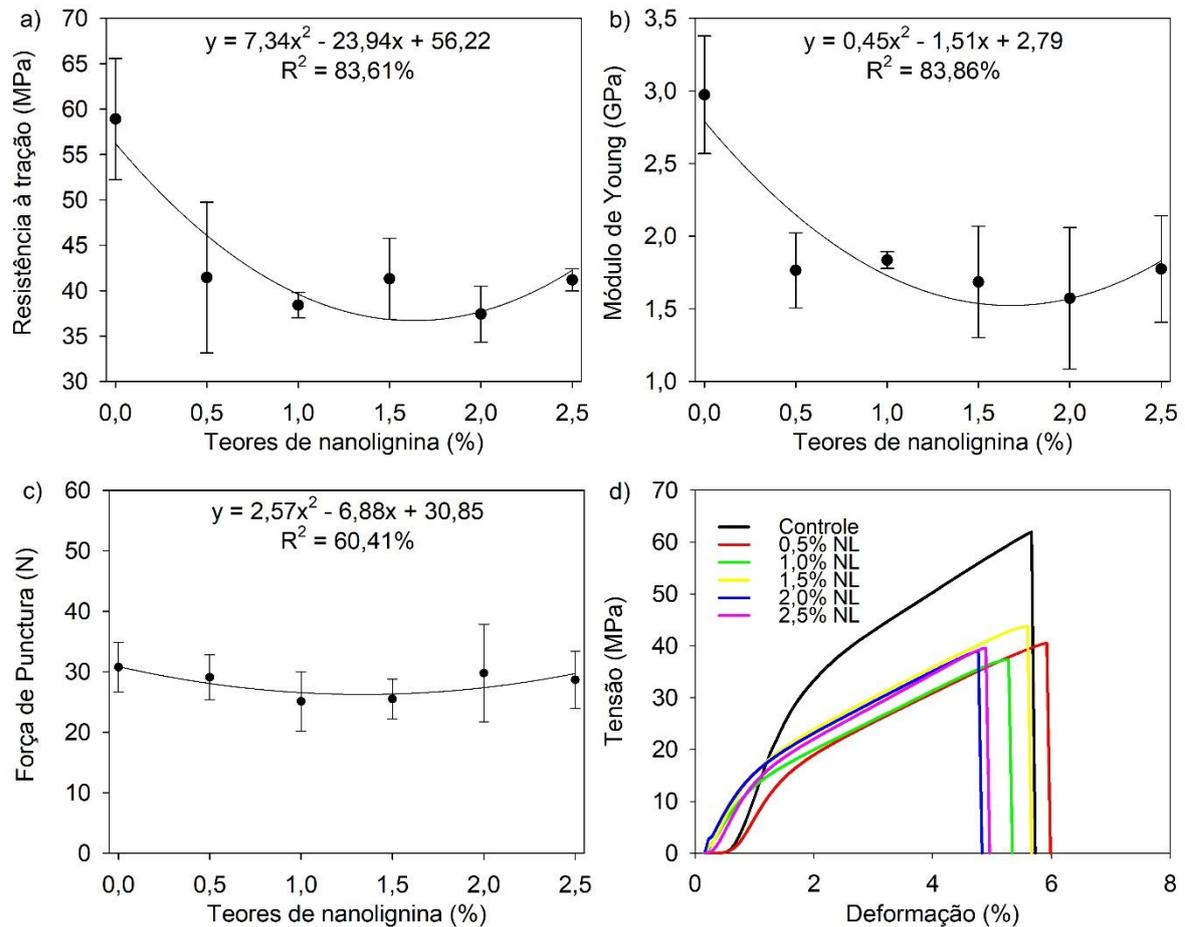
Em adição uma maior energia superficial favorece uma distribuição mais eficiente de tintas e adesivos em papéis revestidos, um aspecto interessante para a indústria, pois pode contribuir para reduzir a quantidade de tinta aplicada e favorecer sua secagem após a aplicação (SHENOY & SHETTY, 2022).

### 5.3 Testes mecânicos

A resistência à tração pode ser descrita como a tensão que provoca a ruptura de um corpo de prova e o módulo de Young (ou módulo de elasticidade) é a inclinação da razão entre a tensão e a deformação. Esse módulo pode ser considerado como rigidez, ou uma resistência do material à deformação elástica. Quanto maior o módulo, mais rígido será o material, ou menor será a deformação elástica resultante da aplicação de uma dada tensão (CALLISTER, 2020). Os valores de resistência a tração e módulo de Young apresentaram valores muito similares para todos os tratamentos, situando-se em uma faixa de aproximadamente 40 a 60 Mpa e 1,6 a 3,0 Gpa, respectivamente, e obtendo um valor médio nos ensaios de tração de ~32% abaixo em comparação ao ensaio de controle e ~41% abaixo para módulo de Young. Estes dados podem indicar que as aplicações sucessivas das camadas de revestimento com molhamento e secagem da superfície, contribuíram para a redução da força mecânica dos papéis (Figura 7a e b).

A força de punctura obteve valores semelhantes entre todos os tratamentos e o papel controle (~28 N) como observado na Figura 7c, este teste determina a resistência dos filmes sob estresse acentuado, determinando-se a força máxima que o corpo de prova suporta até a punctura (OLIVEIRA, 2018). Pela Figura 7d pode-se notar que para o papel controle é necessária uma maior tensão para chegar na mesma deformação que os papeis revestidos, entre 4 e 6%, com exceção do tratamento com 0,5% de NL que obteve uma um ponto de ruptura mais tardio, isto pode indicar que a adição das camadas de emulsão levou a um leve aumento em sua maleabilidade e uma redução para os demais papeis.

Figura 7 – a) Resistência a tração; b) módulo de young; c) força de punctura; e d) tensão para papel Kraft revestido com formulações de cera de coco e NFC com diferentes teores de NL.



Fonte: Do autor (2023).

Sothornvit (2009) observou que a redução da força mecânica pode estar relacionada a penetração da solução de revestimento na estrutura da fibra celulósica causando inchaço das fibras de celulose, assim, o material de revestimento permanece na estrutura da celulose e obstrui a interação das moléculas de fibra do papel revestido seco. Mascarenhas *et al.*, (2022) abordaram a higroplastificação, em que a temperatura e a umidade induz um amolecimento das fibras lignocelulósicas do papel e afeta a rigidez da parede celular após ser submetida a diferentes etapas de sorção de água, para justificar a redução das propriedades mecânicas.

## 6 CONCLUSÃO

A aplicação das emulsões de cera de coco e nanolignina como revestimento sobre o papel kraft permitiu avaliar os efeitos de propriedades hidrofóbicas, composição química e propriedades mecânicas. Com a análise de FTIR observa-se a presença de grupos característicos da lignina no papel como C-H, C-O e -OH (hidroxilas livres), também observando a sobreposição de bandas de holocelulose. Para os papéis revestidos, observou-se o surgimento de quatro picos associados a grupos C-H (ácidos graxos saturados), C=O (ésteres de ácidos graxos) e grupo C-H semelhante ao encontrado para óleo de coco virgem. Os resultados de ângulo de contato, mostraram que a adição das camadas de revestimento levou a uma redução na hidrofobicidade dos papéis em relação ao controle, apresentando uma redução na molhabilidade e no ângulo de contato de aproximadamente 23% se comparado ao papel não revestido, além disso, apresentou um aumento da energia de superfície, o que se relaciona com os valores observados para ângulo de contato. Para os testes mecânicos, os revestimentos apresentaram uma redução das suas propriedades em comparação ao papel controle, obtendo um valor de ~32% abaixo para a resistência a tração e ~41% abaixo para módulo de Young em comparação ao papel controle. As reduções tanto das propriedades hidrofóbicas quanto mecânicas podem ser explicadas pela adição da nanolignina na emulsão, devido a quantidade de água presente, que ocasionou a diminuição da viscosidade da emulsão e permitiu a penetração da solução nas fibras do papel.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALDO J. G. Z. Química de (nano)materiais. *Quimica Nova*, 30(6), 1469-1479, 2007.
- AAEN, Ragnhild *et al.* *Oil-in-water emulsions stabilized by cellulose nanofibrils—The effects of ionic strength and pH.* *Nanomaterials*, [s. l.], v. 9, n. 2, p. 1–14, 2019.
- AIMONEN, Kukka *et al.* *Surface functionalization and size modulate the formation of reactive oxygen species and genotoxic effects of cellulose nanofibrils.* *Particle and Fibre Toxicology*, [s. l.], v. 19, n. 1, p. 1–21, 2022.
- ALMEIDA, C. G. Obtenção e caracterização de nanopartículas de lignina kraft e incorporação em aerogéis de nanofibrilas de celulose. [s. l.], 2020.
- AMINI, E., Azadfallah, M., Layeghi, M. *et al.* *Silver-nanoparticle-impregnated cellulose nanofiber coating for packaging paper.* *Cellulose* 23, 557–570 (2016).
- ASIM, Nilofar *et al.* *Biomass and Industrial Wastes as Resource Materials for Aerogel Preparation: Opportunities, Challenges, and Research Directions.* *review-article. Industrial and Engineering Chemistry Research*, [s. l.], v. 58, n. 38, p. 17621–17645, 2019.
- BAJWA, D. S. *et al.* *A concise review of current lignin production, applications, products and their environment impact.* *Industrial Crops and Products*, [s. l.], v. 139, n. February, p. 111526, 2019.
- BAYER I. S. *et al.* *Solvent resistant superhydrophobic films from self-emulsifying carnauba wax– alcohol emulsions.* *Soft Matter*, 2011, 7, 7939.
- BRODIN, Fredrik Wernersson, Gregersen, Øyvind Weiby and Syverud, Kristin. *Cellulose nanofibrils: Challenges and possibilities as a paper additive or coating material – A review.* *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, vol. 29, no. 1, 2014, pp. 156-166.
- CAO, Qingwen *et al.* *Size-controlled lignin nanoparticles for tuning the mechanical properties of poly(vinyl alcohol).* *Industrial Crops and Products*, [s. l.], v. 172, p. 114012, 2021.
- CALLISTER, W. D. *Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução.* 10. ed. Grupo GEN, 2020.

Calva-Estrada, S.J., Jiménez-Fernández, M. & Lugo-Cervantes, E. Protein-Based Films: Advances in the Development of Biomaterials Applicable to Food Packaging. *Food Eng Rev* **11**, 78–92 (2019)

DAI, Lin *et al.* A lignin-containing cellulose hydrogel for lignin fractionation. *Green Chemistry*, [s. l.], v. 21, n. 19, p. 5222–5230, 2019.

DOHERTY, William O.S.; MOUSAVIOUN, Payam; FELLOWS, Christopher M. Value-adding to cellulosic ethanol: Lignin polymers. *Industrial Crops and Products*, [s. l.], v. 33, n. 2, p. 259–276, 2011.

FAIX, O. Classification of lignins from different botanical origins by FT-IR spectroscopy. *Holzforschung*, Volume 45, pp. 21-27, 1991.

FELDMAN, Dorel. Lignin nanocomposites. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, [s. l.], v. 53, n. 6, p. 382–387, 2016.

FENG, Xin, *et al.* Adjusting the interfacial property and emulsifying property of cellulose nanofibrils by ultrasonic treatment combined with gelatin addition. *Food Hydrocolloids* 133, 2022.

FIGUEIREDO, Patrícia *et al.* Properties and chemical modifications of lignin: Towards lignin-based nanomaterials for biomedical applications. *Progress in Materials Science*, [s. l.], v. 93, p. 233–269, 2018.

GUPTA, Shreya; IVVALA, Jayanth; GREWAL, H. S. Development of natural wax based durable superhydrophobic coatings. *Industrial Crops and Products*, [s. l.], v. 171, p. 113871, 2021.

HIGUCHI, T. *Lignin biochemistry: Biosynthesis and biodegradation*. *Wood Science and Technology*, [s. l.], v. 24, n. 1, p. 23–63, 1990.

HU, Y. T., Ting, Y., Hu, J. Y., & Hsieh, S. C. Techniques and methods to study functional characteristics of emulsion systems. *Journal of food and drug analysis*, 25(1), 16-26, 2017.

IBÁ. Relatório 2019. Disponível em: <https://iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/iba-relatorioanual2019.pdf>.

KAI, Dan *et al.* *Towards lignin-based functional materials in a sustainable world. Green Chemistry*, [s. l.], v. 18, n. 5, p. 1175–1200, 2016.

KAISER, K.; Schmid, M.; Schlummer, M. Recycling of Polymer-Based Multilayer Packaging: A Review. *Recycling* 2018, 3, 1.

KROPAT, Marcel *et al.* *A perspective of lignin processing and utilization technologies for composites and plastics with emphasis on technical and market trends. BioResources*, [s. l.], v. 16, n. 1, p. 2084–2115, 2020.

LAURICHESSE, Stéphanie; AVÉROUS, Luc. *Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. Progress in Polymer Science*, [s. l.], v. 39, n. 7, p. 1266–1290, 2014.

LI, Tian *et al.* *Developing fibrillated cellulose as a sustainable technological material. Nature*, [s. l.], v. 590, n. 7844, p. 47–56, 2021.

LI, Q., *et al.* *Cellulose nanofibrils from Miscanthus floridulus straw as green particle emulsifier for O/W Pickering emulsion. Food Hydrocolloids*, 2019.

LISÝ, A., *et al.* I. *About Hydrophobicity of Lignin: A Review of Selected Chemical Methods for Lignin Valorisation in Biopolymer Production. Energies* 2022, 15, 6213.

LOPES, Marina Stygar; CARNEIRO, Mayara Elita. *Produção e caracterização da nano lignina presente na serragem*. [s. l.], 2017.

LUIZ, W., *et al.* *Comunicado Técnico 404 Produção de nanofibrilas de celulose por desfibrilação mecânica em moinho coloidal*. [s.d.], 2017.

MASCARENHAS, A. R. P. *et al.* *Association of cellulose micro/nanofibrils and silicates for cardboard coating: Technological aspects for packaging. Industrial Crops and Products*, v. 188, 15 nov. 2022.

MATOS, Lays Camila *et al.* *Incorporação de Nanomateriais e emulsão de ceras no desenvolvimento de papéis multicamadas. Scientia Forestalis*, [s. l.], v. 47, n. 122, p. 177–191, 2019.

MORRIS, B.A. *The Science and Technology of Flexible Packaging. Multilayer Films from Resin and Process to End Use; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands*, 2016.

MILER, M. Embalagens multicamadas: fundamentos e aplicações. Universidade estadual de ponta grossa, 2023.

NUNES, I. P. Produção e caracterização de revestimento contendo emulsão e nanopartícula de lignina no desenvolvimento de papeis multicamadas para embalagens de cimento Portland. Universidade Federal de Lavras, 2022.

OH, S. et al. Crystalline structure analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide by means of X-ray diffraction and FTIR spectroscopy. *Carbohydrate Research*, 340(15), pp. 2376-2391, 2005.

OLIVEIRA, N.L. desenvolvimento de filmes biopoliméricos a base de goma de ora-pro-nóbis (*Pereskia aculeata* Miller), 2018

OZOLA, Zanda U., et al. Paper waste recycling. circular economy aspects. *Environmental and Climate Technologies*, 2019, 23.3: 260-273.

PAVANELI, Giuliana. Produção e caracterização de nanopartículas de lignina extraída de Eucalipto pelo processo Lignoboost. Universidade federal do paraná, 2020.

PIMENTA, Marcos A; MELO, Celso P. Nanociências E Nanotecnologia. *Ciência e Natura*, [s. l.], v. 0, n. 0, p. 9–20, 2007.

POTULSKI, Daniele Cristina. Efeito da incorporação de microfibrilas de celulose sobre as propriedades do papel. [s. l.], p. 73, 2012.

PRAKASH, G. & Mahadevan, K. *Enhancing the properties of wood through chemical modification with palmitol chloride*. *Applied Surface Science*, 254(6), pp. 1751-1756, 2008.

PROFILI, J. et al. Recent progress on organosilicon coatings deposited on bleached unrefined Kraft paper by non-thermal plasma process at atmospheric pressure. *Progress in Organic Coatings*, Volume 147, p. 105865, 2020.

ROHMAN, A. & Man, Y. *The use of Fourier transform mid infrared (FT-MIR) spectroscopy for detection and quantification of adulteration in virgin coconut oil*. *Food Chemistry*, 129(2), pp. 583-588, 2011.

SAJI, Viswanathan S. *Wax-based artificial superhydrophobic surfaces and coatings*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, [s. l.], v. 602, p. 125132, 2020.

SHENOY, R., Shetty, P. *New eco-friendly coating formulations for recycled paperboards: effect on print quality and ink volume consumption*. *Prog. Color., Color. Coat.* 15, 175–189, 2022.

SHOGREN, Randal *et al.* *Plant-based materials and transitioning to a circular economy*. *Sustainable Production and Consumption*, [s. l.], v. 19, n. xxxx, p. 194–215, 2019.

SIRÓ, I.; PLACKETT, D. *Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: A review*. CelluloseSpringer Netherlands, 2010.

SOUZA, M. Espectroscopia Fotoacústica no UV-Vis e no IR para avaliação ex vivo da difusão na pele de emulsões contendo nanocristais de celulose e saponinas, 2019.

SOTHORNVIT, R. *Effect of hydroxypropyl methylcellulose and lipid on mechanical properties and water vapor permeability of coated paper*. *Food Research International*, 42(2), 307–311, 2009.

STANA-KLEINSCHEK, Karin *et al.* *Correlation of regenerated cellulose fibres morphology and surface free energy components*. *Lenzinger Berichte*, [s. l.], v. 82, p. 83–95, 2003.

TETRA PAK. A anatomia de embalagens cartonadas da Tetra Pak. 2023. Disponível em: <https://www.tetrapak.com/pt-br/solutions/packaging/packaging-material/materials>.

TINTO, W. F.; ELUFIOYE, T. O.; ROACH, J. *Waxes*. [S. l.]: Elsevier Inc., 2017.

TREVISAN, H. & Rezende, C. *Pure, stable and highly antioxidant lignin nanoparticles from elephant grass*. *Industrial Crops & Products*, Volume 145, p. 112105, 2020.

TYAGI, Preeti *et al.* *Advances in barrier coatings and film technologies for achieving sustainable packaging of food products – A review*. *Trends in Food Science & Technology*, [s. l.], v. 115, p. 461–485, 2021.

Vila-Chã, N. Estudo de um material compósito à base de gesso e cortiça, Dissertação de M.Sc., Universidade do Minho, Braga, 2012.

Villalobos, E.M.C. Formação de Emulsão no Escoamento Bifásico de Óleo e Água através de Orifícios, 2010.

VOELKEL, A. *Physicochemical measurements (inverse gas chromatography)*. In: Gas

Chromatography. 2<sup>a</sup> ed. p. 561-579, 2021.

Wang, Q., Chen, W., Zhu, W. *A review of multilayer and composite films and coatings for active biodegradable packaging*. *npj Sci Food* **6**, 18, 2022.

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

XIAO, M. *et al.* *Physical, structural, and water barrier properties of emulsified blend film based on konjac glucomannan/agar/gum Arabic incorporating virgin coconut oil*. *LWT*, Volume 154, p. 112683, 2022.

YANG, Weijun *et al.* *Preparation and properties of adhesives based on phenolic resin containing lignin micro and nanoparticles: A comparative study*. *Materials and Design*, [s. l.], v. 161, p. 55–63, 2019.

YANG, Weijun *et al.* *Valorization of Acid Isolated High Yield Lignin Nanoparticles as Innovative Antioxidant/Antimicrobial Organic Materials*. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, [s. l.], v. 6, n. 3, p. 3502–3514, 2018.

Yang, Y., *et al.* (2017). *An Overview of Pickering Emulsions: Solid-Particle Materials, Classification, Morphology, and Applications*. *Frontiers in Pharmacology*, 8. Disponível em: <https://doi:10.3389/fphar.2017.00287>

Yang, W., *et al.* *Antioxidant and antibacterial lignin nanoparticles in polyvinyl alcohol/chitosan films for active packaging*. *Industrial crops and products*, 94, 800-811, 2016.

YANG, Weijun; KENNY, Jose M.; PUGLIA, Debora. *Structure and properties of biodegradable wheat gluten bionanocomposites containing lignin nanoparticles*. *Industrial Crops and Products*, [s. l.], v. 74, p. 348–356, 2015.

YUAN, Y.; LEE, T. R. *Contact angle and wetting properties*. *Springer Series in Surface Sciences*, v. 51, n. 1, p. 3–34, 2013.

Zhang, X.; Wang, D.; Liu, S.; Tang, J. *Bacterial Cellulose Nanofibril-Based Pickering Emulsions: Recent Trends and Applications in the Food Industry*. *Foods* 2022, 11, 4064.

ZHU, Zicheng, *et al.* *Packaging design for the circular economy: A systematic review*. *Sustainable production and consumption*, 2022, 32: 817-832.