



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
ALIMENTOS

MARYANA MELO FROTA

REVESTIMENTOS SUPERHIDROFÓBICOS INCORPORADOS COM
NANOFIBRILAS DE CELULOSE BACTERIANA FUNCIONALIZADAS PARA
APLICAÇÃO EM EMBALAGENS DE ALIMENTOS

FORTALEZA

2023

MARYANA MELO FROTA

REVESTIMENTOS SUPERHIDROFÓBICOS INCORPORADOS COM
NANOFIBRILAS DE CELULOSE BACTERIANA FUNCIONALIZADAS PARA
APLICAÇÃO EM EMBALAGENS DE ALIMENTOS

Projeto de Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Área de concentração: Ciência e Tecnologia de Produtos de Origem Vegetal.

Orientadora: Prof. Dr^a. Lucicléia Barros de Vasconcelos

Co-orientadora: Dr^a. Maria do Socorro Rocha Bastos

MARYANA MELO FROTA

REVESTIMENTOS SUPERHIDROFÓBICOS INCORPORADOS COM
NANOFIBRILAS DE CELULOSE BACTERIANA FUNCIONALIZADAS PARA
APLICAÇÃO EM EMBALAGENS DE ALIMENTOS

Projeto de Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Área de concentração: Ciência e Tecnologia de Produtos de Origem Vegetal.

Apresentação em: 12/07/2023

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Lucicléia Barros de Vasconcelos Torres (Orientadora)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dra. Maria do Socorro Rocha Bastos (Co-orientadora)
EMBRAPA Agroindústria Tropical

Dr. Adriano Lincoln Albuquerque Mattos
EMBRAPA Agroindústria Tropical

Profa. Dra. Nayanne Lima dos Santos
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE)

Dra Patrícia Marques de Farias
Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro (UNIRIO)

Para meu tão amado pai, Gilberto Frota (*in memoriam*), e à minha mãe, Socorro Melo, por me amarem incondicionalmente e estarem sempre presentes quando eu precisei. Para minhas irmãs, Jéssyka e Myrian, pela cumplicidade, por todo o apoio e gratidão por tê-las em minha vida. Aos meus sobrinhos, Joaquim Neto, João Pedro e Júlia, por todo o amor que tenho a vocês.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por sempre me ouvir, atender aos meus clamores e nunca, por um segundo sequer, me deixar pensar em desistir dos meus sonhos. Eu te agradeço, Senhor, por me abençoar com uma vida linda.

Ao meu Pai, Gilberto Frota, que aí de cima, junto ao Senhor, cuida de mim e me ama como sempre amou e se alegra com as minhas conquistas.

A minha mãe, Socorro Melo, que é meu exemplo de Mulher, de garra, de esforço e, acima de tudo, é meu exemplo de amor. Ela me ensina como amar de verdade não com palavras ditas diariamente, mas com o cuidado e a determinação que ela sempre cuidou da nossa família. É pelo orgulho, confiança e o acreditar que ela tem em mim que eu me esforço para alcançar o que eu quero. Nenhuma palavra no mundo conseguiria expressar o quanto eu sou grata pelas nossas vidas terem se cruzado.

As minhas irmãs, Jéssyka e Myrian, e aos meus sobrinhos, João Pedro, Joaquim Neto e Júlia. Um dia ouvi alguém dizer que poucas pessoas presenciam momentos de felicidade, somente de alegria passageira, e imediatamente pensei nos momentos que passamos juntos, esses momentos com certeza transbordam o meu coração de felicidade. Então posso dizer que sei o que é ser feliz de verdade. Que sorte a minha os ter em minha vida.

Ao meu namorado, Jefferson, a pessoa que mais me exalta nesse mundo. Obrigada pela paciência, apoio e principalmente por todo o amor. Passar esse período com você mais próximo tornou tudo menos pesado.

A minha orientadora, Lucicléia Vasconcelos, pelo apoio, ensinamentos e confiança depositada em mim. Agradeço por ter aceitado trabalhar com uma área da pesquisa desconhecida por você, isso me fez crer que confia no meu potencial. Sua orientação no mestrado foi um aprendizado enriquecedor para mim, levando ao meu desenvolvimento profissional e pessoal. Obrigada por tudo!

A minha co-orientadora, Socorro Bastos, principalmente pela amizade que construímos durante todo esse tempo que trabalhamos juntas. Obrigada por sempre me encorajar, me desafiar e inspirar a futuramente ser uma excelente pesquisadora, assim como você.

Ao meu amigo Kelvi Miranda, meu segundo co-orientador. Obrigada por nunca ter se negado a me ajudar, por ser essa enciclopédia humana, por sempre ter uma solução para absolutamente tudo, mesmo eu não concordando as vezes. A única coisa que sei é

que com a mesma intensidade que reclamo de você, eu agradeço por tê-lo em minha vida.

Ao Laboratório de Embalagens da Embrapa Agroindústria Tropical, por conseguir reunir de uma vez só pessoas tão geniais. Um agradecimento em especial para minhas amigas cientistas, Joana, Luana, Gabi, Marília, Rachel, Nayanne, Lorena, Leônia, Vitória e Gleici. Vocês são pessoas especiais, cada uma com um jeitinho diferente, mas que quando unidas tornaram esse momento muito mais prazeroso, leve, agradável e divertido. Independentemente do que aconteça, eu sempre torcerei por vocês!

Ao Laboratório de Tecnologia da Biomassa da Embrapa Agroindústria Tropical pela utilização das suas instalações. Em especial ao Adriano Mattos, por toda a sabedoria, conhecimento e ajuda fornecida a mim para o desenvolvimento do nosso trabalho.

A Central Analítica, ao prof. Carlos Salomão e prof. Tiago Marcolino pela realização das análises importantes do trabalho.

A prof^a. Thaiz Miguel e prof. Emílio Miguel, pela cordialidade, educação e total disponibilidade para nos ajudar nas análises de toxicidade.

A Dr^a Patrícia Marques, que gentilmente aceitou corrigir o inglês do artigo submetido e por aceitar participar da minha banca de mestrado. As suas contribuições serão de grande valia para enriquecer o nosso trabalho.

A Universidade Federal do Ceará e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, pela disponibilização deste curso.

A Embrapa Agroindústria Tropical por ter me dado a oportunidade de estagiar em sua unidade, ampliando meus conhecimentos profissionais que me fizeram chegar até aqui.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa.

Meus sinceros agradecimentos, muito obrigada!

RESUMO

Superfícies superhidrofóbicas (SH) são conhecidas por apresentarem altos valores de ângulo de contato (CA) e baixos ângulos de deslizamento (SA). Além disso, são consideradas inovações tecnológicas para o setor de embalagem no combate ao desperdício de alimentos e redução do acúmulo de resíduos orgânicos no interior das embalagens. A utilização de matrizes orgânicas de fonte renovável, como as ceras alimentícias, apresenta grande potencial devido o perfil hidrofóbico. A inserção de materiais de estruturas nanométricas pode melhorar a estabilidade e durabilidade das soluções de revestimentos, como o uso de nanofibrilas de celulose bacteriana (BCn) funcionalizadas. O objetivo do presente estudo consistiu em funcionalizar nanofibrilas de celulose bacteriana com dióxido de silício (SiO_2) de grau alimentício. Além disso, desenvolver o revestimento com cera de abelha (BW) como matriz estruturante para obtenção das propriedades superhidrofóbicas com potencial aplicabilidade para embalagens de alimentos. As BCn foram obtidas pela desfibrilação em moinho coloidal das membranas de celulose bacteriana in natura, seguida de estudo em diferentes pH (3,5 a 7,5) para fins da funcionalização com SiO_2 . As BCn foram caracterizadas quanto à composição química, morfologia e perfil térmico. Em seguida, foram elaborados três revestimentos: BW_{control} (apenas com cera de abelha); BW/BCn (cera de abelha e BCn sem modificação); e, BW/BCn- SiO_2 (cera de abelha e BCn funcionalizadas com SiO_2), seguidos de caracterização quanto à composição química, morfologia, perfil de molhabilidade, propriedades ópticas, testes de durabilidade, perfil toxicológico e propriedades superhidrofóbicas (repelência a alimentos líquidos e capacidade autolimpante). Os espectros no IR das BCn em pH 4,5 apresentaram melhor interação da celulose com grupos silanóis através da avaliação de intensidade das bandas para fins da funcionalização. Com isso, o SiO_2 foi responsável por modificar a superfície das BCn e tornar o material mais estável termicamente. O revestimento BW/BCn- SiO_2 , com superfície hierárquica em micro e nanoescala, apresentou CA de 153° e SA de 3° , comprovando a obtenção de superfícies superhidrofóbicas. Além disso, para fins de aplicabilidade e contato com alimento, os testes toxicológicos confirmam a não toxicidade dos materiais de revestimento. Em testes com alimentos, o revestimento foi capaz de repelir alimentos líquidos e viscosos, além de apresentar capacidade autolimpante. Com isso, os resultados obtidos neste trabalho mostram o quanto é

promissor e inovador o método de funcionalização de materiais celulósicos de origem bacteriana, utilizando compostos a base de sílicio, mostrando alto potencial de aplicabilidade em superfícies de embalagens com características superhidrofóbicas e repelente, objetivando a não geração resíduos orgânicos aderidos no interior das embalagens de alimentos.

Palavras-chave: Nanocelulose bacteriana; Silanização; Cera de Abelha; Resíduo Orgânico; SCOBY.

ABSTRACT

Superhydrophobic (SH) surfaces are known to have high values of contact angle (CA) and low hysteresis angle (SA). In addition, technological innovations are considered for the packaging sector in combating food waste and reducing the accumulation of organic waste inside packages. The use of organic matrices from a renewable source, such as food waxes, has great potential due to its hydrophobic profile. The insertion of materials with nanometric structures can improve the stability and durability of coating solutions, such as the use of functionalized bacterial cellulose (BCn) nanofibrils. The aim of the present study was to functionalize bacterial cellulose nanofibrils with food grade silicon dioxide (SiO₂). In addition, to develop the coating with beeswax (BW) as a structuring matrix to obtain superhydrophobic properties with potential applicability for food packaging. BCn were obtained by defibrillation in a colloidal mill of in natura bacterial cellulose membranes, followed by study at different pH (3.5 to 7.5) for purposes of functionalization with SiO₂. The BCn were characterized in terms of chemical composition, morphology and thermal profile. Then, three coatings were prepared: BWcontrol (with beeswax only); BW/BCn (beeswax and unmodified BCn); and, BW/BCn-SiO₂ (beeswax and BCn functionalized with SiO₂), followed by characterization regarding chemical composition, morphology, wettability profile, optical properties, durability tests, toxicological profile and superhydrophobic properties (repellent to liquid foods and self-cleaning capacity). The BCn IR spectra at pH 4.5 showed better interaction of cellulose with silanol groups through the evaluation of band intensity for functionalization purposes. Thus, SiO₂ was responsible for modifying the surface of BCn and making the material more thermally stable. The BW/BCn-SiO₂ coating, with a hierarchical surface in the micro and nanoscale, presented CA of 153° and SA of 3°, proving the obtainment of superhydrophobic surfaces. Furthermore, for applicability and food contact purposes, toxicological tests confirm the non-toxicity of the coating materials. In food tests, the coating was able to repel liquid and viscous foods, as well as being self-cleaning. Thus, the results obtained in this work show how promising and innovative the method of functionalization of cellulosic materials of bacterial origin is, using silicon-based compounds, showing a high potential for applicability in packaging surfaces with superhydrophobic and repellent characteristics, aiming at the no generation of organic residues adhered to the inside of food packages.

Keywords: Bacterial nanocellulose; Silanization; Beeswax; Organic Waste; SCOBY.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	(a, b, c) Folha de Lótus: comportamento autolimpante; (d) microestrutura; (e) protusões; (f) ceras tubulares sobre as protusões	20
Figura 2 -	Interpretação da tensão superficial de um líquido e das forças internas de ligação entre as moléculas	22
Figura 3 -	Representação gráfica das tensões interfaciais entre uma gota e a superfície sólida, em equilíbrio com o vapor	22
Figura 4 -	Estados de molhamento de uma gota de líquido no estado de Wenzel.	24
Figura 5 -	Estados de molhamento de uma gota de líquido no estado de Cassie-Baxter	25
Figura 6 -	Celulose Bacteriana produzido por cultura simbiótica	29
Figura 7 -	Estrutura da sílica em gel. Em destaque os grupos silanol geminal (1), silanol vicinal (2) e siloxano (3).	33

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Molhabilidade das superfícies de acordo com os ângulos de contato	23
Tabela 2 -	Aplicação de revestimentos de materiais superhidrofóbicos utilizando ceras alimentícias para superfícies de contato direto com alimentos	27
Tabela 3 -	Parâmetros utilizados na obtenção de revestimentos SH utilizando CB	83
Tabela 4 -	Valores de ângulo de contato de revestimentos SH utilizando CB silanizada com SiO ₂ através de estudos com pH	84
Tabela 5 -	Influência do tratamento ultrassônico durante a produção de revestimentos SH	85

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
1.1 Objetivo	15
1.1.1 Geral	15
1.1.2 Objetivos específicos	15
2. REVISÃO DE LITERATURA	16
2.1 Desperdício de alimentos e embalagens	16
2.2 Inovações na área de embalagens	17
2.3 Sistemas superhidrofóbicos – SH	19
2.3.1 Fenômenos de superfície e interface em materiais	21
2.3.2 Modelos empíricos: morfologia superficial x molhabilidade	24
2.3.3 Desenvolvimento de superfícies superhidrofóbicas	26
2.4 Nanofibrilas de celulose bacteriana	28
2.4.1 Silanização – hidrofobização do material celulósico	30
2.4.2 Dióxido de silício – SiO ₂	32
3. CONSIDERAÇÕES FINAIS	33
REFERÊNCIAS	35
APÊNDICE A – ARTIGO SUBMETIDO	45
APÊNDICE B - GRAPHICAL ABSTRACT	82
APÊNDICE C - CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS TESTADAS E NÃO UTILIZADAS NA DISSERTAÇÃO	83

1. INTRODUÇÃO

O desperdício de alimentos no mundo é considerado como um problema com uma infinidade de impactos no meio ambiente. Mais de um terço dos alimentos que são produzidos anualmente não são consumidos e, como consequência, também são desprezados os recursos utilizados para produzi-los. Quando os alimentos são descartados, também é desperdiçado água, terra e todos os insumos utilizados na produção, processamento, transporte e armazenamento. De acordo com a Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (FAO), o desperdício de alimentos intensifica os efeitos das mudanças climáticas no planeta, sendo um grande emissor de gases do efeito estufa (FAO, 2015). Além disso, não se pode deixar de levar em conta o fato de que quase 700 milhões de pessoas no mundo vivem sem comida suficiente para sobreviver (Ruzi et al., 2022).

Uma forma conveniente ou alternativa de reduzir o desperdício de alimentos é por meio das embalagens alimentícias. Uma parcela do desperdício é proveniente do conteúdo alimentício residual nas embalagens, podendo ser mel, leite, iogurte e xaropes, somando até 15% do peso do alimento (Frota et al., 2022). A esse respeito, embalagens com alta repelência à gordura e água surgem como uma perspectiva com potencial para lidar com questões críticas relacionadas às embalagens de alimentos (Ghasemi & Niakousari, 2020).

As superfícies superhidrofóbicas são fundamentadas por fenômenos biomiméticos e têm atraído uma atenção significativa de pesquisadores interessados em suas propriedades especiais. A baixa molhabilidade à água é o principal fator que caracteriza uma superfície com propriedade superhidrofóbica. Normalmente, as principais formas de definir baixa molhabilidade são por meio do ângulo de contato, devendo ser maior ou igual a 150°, e ângulo de deslizamento, menor ou igual a 5°. De uma forma geral, a presença de uma superfície áspera e em escala micro/nano hierárquica e a modificação química da superfície utilizando materiais de baixa energia superficial são condições indispensáveis para alcançar a superhidrofobicidade (Teng et al., 2020).

Com destaque por ser uma superfície multifuncional e eficiente, as superfícies superhidrofóbicas conseguem ampliar as suas possibilidades de aplicação em muitos domínios, como como autolimpeza, antiembaçamento, adesão antibacteriana e em embalagem de alimentos líquidos, e com uma diversidade de métodos para a sua fabricação. No entanto, a exigência do uso de instrumentos caros, de reações químicas

complexas, procedimentos demorados e durabilidade mecânica deficiente, a aplicação em larga escala de superfícies com baixa molhabilidade é limitada (Yu et al., 2023). Além disso, a maioria dos estudos que desenvolvem superfícies com superhidrofobicidade utilizam reagentes contendo flúor para a baixa energia de superfície. Em termos de aplicabilidade, os resultados são excelentes, no entanto, esses materiais são considerados bioacumulativos e potencialmente tóxicos para o meio ambiente e para os seres humanos, o que dificulta sua utilização em embalagens de alimentos (Liu et al., 2019; Ye et al., 2017).

As ceras comestíveis são naturais, biodegradáveis, atóxicas, viáveis economicamente e podem ser utilizadas para desenvolver embalagens e revestimentos com baixa molhabilidade, potencializando os efeitos repelentes de líquidos, e seguros para o meio ambiente. No entanto, muitos trabalhos relatam que revestimentos superhidrofóbicos apenas com a cera apresentaram fraca durabilidade e baixa estabilidade, além do uso de solventes tóxicos (Erbil, 2020; Saji, 2020). Muitas vezes é necessário a associação com partículas em escala nanométrica.

Nesse contexto, destacam-se as nanofibrilas de celulose, e mais especificamente a celulose bacteriana (CB), por se tratar de um atraente nanomaterial com potencial para aplicações inovadoras. A CB se difere da celulose vegetal, uma vez que a sua síntese ocorre por meio de bactérias aeróbicas e não patogênicas. Logo, se apresenta como um material com elevada pureza (Pontes, 2020).

A nanocelulose bacteriana facilita a manipulação das propriedades do produto, pois apresenta uma maior área superficial, principalmente se ocorrer reações de funcionalização da superfície (Pereira et al., 2020). Embora a funcionalização da CB seja pouco explorada, estudos mostram que a inserção de moléculas hidrofóbicas de silício na estrutura nanométrica da CB potencializa a sua hidrofobicidade, permitindo ampliar a sua aplicabilidade (Zhang et al., 2014). Essa técnica é chamada de silanização e como principal reagente se utiliza o metiltrimetoxissilano (MTMS). Porém, até onde se sabe, não há relatos sobre os efeitos à saúde humana que o MTMS pode causar quando em contato direto com alimentos. O dióxido de silício é um composto utilizado principalmente como aditivo na indústria de alimentos, portanto, é considerado seguro. Ainda assim, não se têm estudos que o utilizem com o objetivo de funcionalizar a CB.

Neste contexto, este trabalho possui o objetivo de funcionalizar nanofibrilas de celulose bacteriana utilizando dióxido de silício e aplicá-las em um revestimento superhidrofóbico de cera de abelha para aplicação em embalagens de alimentos.

1.1 Objetivo

1.1.1 Geral

Desenvolver um revestimento com propriedade superhidrofóbica, composto por cera de abelha e celulose bacteriana modificada pelo processo de silanização utilizando dióxido de silício, composto a base de silício, para aplicação em embalagens de alimentos. Os revestimentos terão o intuito de reduzir o desperdício de alimentos através da repelência de alimentos líquidos nas embalagens.

1.1.2 Objetivos específicos

- a) Otimizar o processo de funcionalização da celulose bacteriana através do dióxido de silício;
- b) Estudar o comportamento e efetividade da funcionalização com o dióxido de silício em diferentes pH's ácidos;
- c) Caracterizar as NFCb modificadas na melhor condição estabelecida no item "b" para analisar a eficácia da modificação;
- d) Desenvolver revestimentos superhidrofóbicos a base de cera de abelha e potencializa-os com NFCb modificadas com diferentes compostos;
- e) Avaliar a sua eficiência dos revestimentos em repelir a água e líquidos alimentícios;
- f) Analisar a sua estabilidade térmica, variando entre temperaturas baixas e altas;
- g) Estudar a influência da variação de pH's, do ácido para o básico, quanto a permanência da propriedade superhidrofóbica;
- h) Analisar a durabilidade mecânica dos revestimentos quanto à abrasão e adesão com fita adesiva;
- i) Realizar a toxicidade dos revestimentos utilizando náuplios de *Artemia salina*.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Desperdício de alimentos e embalagens

Grande parte dos recursos do planeta são destinados para a produção de alimentos, sendo considerado um consumo representativo de terras e água doce ainda disponíveis. Entretanto, uma porcentagem significativa dos alimentos que são produzidos não consegue atingir seu objetivo final de consumo, sendo perdidos ou desperdiçados, tendo sido inútil a exploração em massa dos recursos naturais.

Dados recentes das Nações Unidas estimam o desperdício em cerca de 930 milhões de toneladas de alimentos no mundo todo apenas no ano de 2019 (Ruzi et al., 2022). Valores como esse são preocupantes, tendo em vista que aproximadamente 11% da população mundial não possui alimentos suficientes para a sua sobrevivência. Tornando mais crítico, cerca de 8% da emissão de gases do efeito estufa, o consumo de um quarto de toda a água do planeta e o uso de 1,4 bilhão de hectares de área agrícola estão associados a alimentos que não são consumidos. Portanto, o desperdício de alimentos impacta negativamente as dimensões sociais, ambientais e econômicas, sendo perdidos impressionantes US\$ 940 bilhões no mundo todo (Flanagan et al., 2019; Wohner et al., 2019). No ranking de países que mais desperdiçam alimentos no mundo, o Brasil assume a 10ª posição, desperdiçando cerca de 35% da sua produção anual, ou seja, aproximadamente 27 milhões de toneladas de alimentos (FAO, 2015).

Para Frota et al. (2022), o desperdício e a perda de alimentos são citados como termos distintos. A perda é inerente a produção, a pós-colheita e ao processamento de alimentos. Em contrapartida, o desperdício de alimentos é visto como descarte de produtos aptos para consumo, resultado do comportamento do consumidor. Compreender o que está causando a perda ou o desperdício de alimentos, de forma intencional ou não, é determinante para reduzi-los por completo (Flanagan et al., 2019). Nos países em desenvolvimento, as perdas acontecem principalmente pelas condições precárias de infraestrutura e as condições climáticas favoráveis para a deterioração dos alimentos. Em países desenvolvidos, as razões para os problemas se concentram nas etapas de comercialização e consumo, como, por exemplo, o uso de embalagens inadequadas (Meurer et al., 2017).

Ao longo dos anos, tem havido um aumento crescente na quantidade de estudos que abordam a utilização de embalagens, com diferentes mecanismos, objetivando diminuir o desperdício de alimentos (Chan, 2022). Do total de alimentos que são

produzidos no mundo, 30% são perdidos ou desperdiçados durante a cadeia de suprimento, tornando-se resíduos. Nesta perspectiva, a otimização da função de proteção das embalagens pode ser uma solução para a redução surpreendente desse percentual.

2.2 Inovações na área de embalagens

As embalagens protegem e aumentam a vida útil dos alimentos. Por meio de embalagens adequadas é possível diminuir o desperdício de alimentos e, consequentemente, reduzir custos econômicos desnecessários. Por esse motivo, pesquisas científicas focadas no desenvolvimento de embalagens emergentes, que possuam benefícios que ultrapassem suas propriedades inerentes, com o direcionamento específico na redução do desperdício de alimentos, são vistas como importantes ferramentas para enfrentar tais desafios para a sociedade e indústria (Brennan et al., 2021). A literatura apresenta as inovações recentes que relacionam a extensão da vida útil e a redução do desperdício através do uso de novas embalagens que possuem a capacidade de proteção físico-química e microbiológica, como embalagens ativas, inteligentes, nanotecnológicas, superhidrofóbicas, dentre outras (Wikström et al., 2018).

Os sistemas de embalagens mais interativos têm como exemplos as embalagens ativas e inteligentes. Em embalagens ativas, há a adição de materiais que exercem funções específicas, como a controle na liberação e absorção de CO₂, etileno, compostos antimicrobianos e antioxidantes, que mantêm ou melhoram as características sensoriais, de segurança e de qualidade do alimento por meio da interação com o ambiente interno, inibindo reações químicas ou biológicas adversas, objetivando aumentar a sua vida útil (Riahi et al., 2022). Já em embalagens inteligentes não há a extensão da qualidade e vida útil dos produtos alimentícios, os materiais adicionados são considerados indicadores de qualidade, monitorando e fornecendo informações sobre o estado do produto alimentício embalado, considerando a deterioração e potenciais problemas relacionados a temperatura, tempo de armazenamento, umidade, frescor etc. As percepções fornecidas se baseiam em reações químicas ou pelo crescimento microbiano com o tempo e tipo de processamento (Amin et al., 2022; Bhargava et al., 2020).

O uso de plásticos de origem fóssil nas indústrias de embalagens, por se tratar de um material altamente resistente, de fácil manuseio, alta durabilidade, impermeabilidade e muitas outras vantagens de interesse, levantou questões ambientais graves que antes não eram tratadas com importância. O uso de plásticos para fabricação de embalagens alimentícias tem sido apontado como um inimigo para o meio ambiente, devido

principalmente ao seu descarte inadequado e por se tratar de um material não biodegradável. Como solução, a indústria vem investindo, com o auxílio da ciência, em embalagens alimentícias ativas e/ou inteligentes desenvolvidas a partir de biopolímeros e outros compostos naturais amigáveis ao meio ambiente, seguros e biodegradáveis (Rangaraj et al., 2021).

Para a aplicação e liberação dos agentes ativos são utilizadas diferentes formas, como 1) utilização de sachês contendo compostos com ou sem volatilidade, 2) adição direta de substâncias com propriedades ativas na matriz polimérica da embalagem, podendo ser por incorporação, imobilização, revestimento ou por filmes multicamadas (Braga & Silva, 2017).

Estudos promissores em embalagens de alimentos mostram o potencial de filmes alimentícios para a conservação de alimentos. Filmes produzidos a base de quitosana e incorporados de extratos de folha de manga e resíduos do processamento de azeitona, da casca de amendoim e da casca de pinhão apresentaram propriedades ativas antioxidantes, baixos valores de permeabilidade a gases e boa resistência mecânica, além de serem biodegradáveis (Crizel et al., 2018; Rambabu et al., 2019; Zhang et al., 2020). Riahi et al. (2022) desenvolveram um filme funcional antioxidante e antimicrobiano a base de carboximetilcelulose (CMC) e pontos quânticos de carbono (CQD) obtidos a partir da quitosana. Os resultados mostraram que a incorporação dos CQDs melhorou as características físicas dos filmes e foi excelente na inibição de fungos e bactérias em limões, prologando a vida útil do fruto. No mesmo contexto, Riahi e colaboradores (2022) estudaram o efeito de filmes de alginato incorporados com pontos quânticos de enxofre (SQD), enxofre elementar (ES) e nanopartículas de enxofre (SNP), com aplicação em pães. Os filmes contendo SQDs era altamente funcionais, apresentando atividades antioxidante, antimicrobiana e antifúngica, sendo eficientes em estender a vida útil dos pães por 14 dias.

Durante o armazenamento, os alimentos embalados passam por uma série de mudanças físicas, químicas e nutricionais devido alterações na composição do ambiente da embalagem, acarretando a perda da qualidade. Oscilações no pH, na composição gasosa e a produção de compostos, como aminas, amônias etc., causam a deterioração química e microbiana dos produtos. Para facilitar a detecção e identificação são adicionados aos polímeros naturais ou sintéticos, durante a produção da embalagem, compostos sensíveis à presença de tais substâncias (Amin et al., 2022). A mudança na coloração da embalagem é uma alternativa adequada para monitorar o frescor dos

alimentos embalados, pois é facilmente detectada pelo consumidor.

O uso de corantes naturais em filmes biodegradáveis, como antocianinas e outros polifenóis, é amplamente difundido por não apresentar risco a saúde do consumidor e ser capaz de monitorar a mudança de pH (Ezati & Rhim, 2020), o acúmulo de CO₂ resultante da deterioração microbiana (Wan et al., 2021), as oscilações de temperatura (Tekin et al., 2020) e a produção de aminas recorrente na degradação de peixes e frutos do mar (Qin et al., 2020). Estudos sem adição de corantes naturais são realizados e mostram resultados promissores, como a produção de um sensor a base de alginato de sódio e com adição de nanocristais de celulose bacteriana e nanopartículas metálicas capaz alterar a sua coloração após a detecção de sulfeto de hidrogênio (H₂S) (Sukhavattanakul & Manuspiya, 2020). Além disso, para avaliar a umidade relativa do ambiente de armazenamento, filmes bionanocompósitos com a adição de pontos de carbono de D-glicose e glicerol foram determinantes para avaliar o frescor dos alimentos armazenados por meio de sensor inteligente com mecanismo de fluorescência utilizando a luz UV (Rahman & Chowdhury, 2022).

Como mostrado, pesquisas que abordam a embalagem como primordial para a conservação dos alimentos e ainda com a capacidade de interagir diretamente com o consumidor são bem estabelecidas. No entanto, pesquisas que direcionem para problemas específicos das embalagens que são responsáveis por evitar o desperdício de alimentos, como por exemplo “unfinished-in-pack”, quando o alimento não é usado totalmente e é descartado com a embalagem, é um campo ainda pouco desenvolvido.

Alimentos líquidos com diferentes viscosidades possuem a tendência de aderir ao material da embalagem, como mel, caldas de chocolate e iogurtes. O conteúdo descartado junto com a embalagem pode somar um desperdício de até 15% do alimento (Ghasemi & Niakousari, 2020). A este respeito, materiais superhidrofóbicos estão surgindo para solucionar tal problema, com uma abordagem promissora para uso em embalagens, no processamento, segurança e preservação de alimentos (Frota et al., 2022). A incorporação desses materiais proporciona repelência à água e óleos, melhorias nas propriedades de barreira, elevando a resistência à umidade, e repelência a diversos alimentos líquidos, significativo para reduzir o desperdício de alimentos (Ruzi et al., 2022).

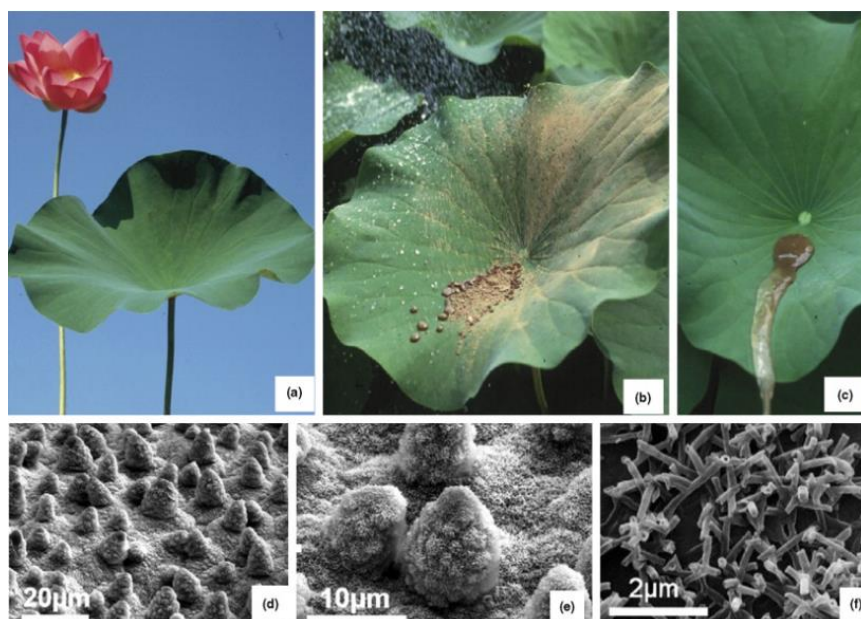
2.3 Sistemas superhidrofóbicos – SH

Sistemas superhidrofóbicos (SH) são característicos em muitas superfícies encontradas na natureza. Presentes principalmente em animais e plantas, a

superhidrofobicidade fornece baixa molhabilidade à água e a propriedade de autolimpeza (Frota et al., 2022). Nessa lógica, se torna relevante a busca pelo conhecimento da superhidrofobicidade, com potencial aplicabilidade em diversas áreas.

Um exemplo clássico de superfície superhidrofóbica com o comportamento autolimpante são as folhas da planta de nenúfar (flor de lótus), essa propriedade se deve à união de cristais de cera microscópicos que lhes conferem baixa energia de superfície e uma estrutura rugosa em dupla escala, micrométrica e nanométrica, na sua superfície (Figura 1). O Efeito Lótus, já conhecido e reproduzido, diz respeito a capacidade de repelência de gotas d'água, que deslizam sobre a superfície, carregando as partículas de sujeiras depositadas, promovendo a sua limpeza.

Figura 1 – (a, b, c) Folha de Lótus: comportamento autolimpante; (d) microestrutura; (e) protusões; (f) ceras tubulares sobre as protusões.



Fonte: Darmanin & Guittard (2015)

Para ser considerada uma superfície superhidrofóbica são necessários altos valores de ângulo de contato com a água, sendo $\theta \geq 150^\circ$. Artificialmente, as estruturas devem ter como base primordial duas regras para a sua construção: 1) rugosidade hierárquica em micro e/ou nanoescala ou 2) energia superficial baixa (Wang & Zhao, 2021). Entretanto, a combinação desses dois tratamentos é mais eficiente para a obtenção ângulos de contato altos. Tais superfícies podem ser classificadas como estática, caso apresentem ângulos iguais ou maiores que 150° , ou dinâmicas, com ângulos de contato que atinjam 150° e ângulo de deslizamento da gota menores que 5° (Araujo, 2018; Liu et

al.,

2019).

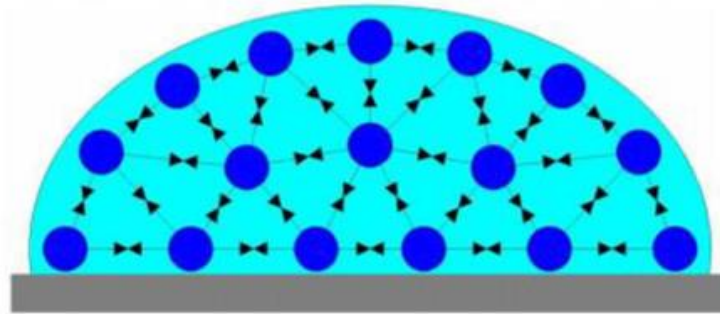
Além da repelência a água, sistemas superhidrofóbicas podem ser empregados para evitar a corrosão de metais, como antiembaçantes em superfícies de vidro, antibacterianas, anti-incrustantes, autolimpantes, auxiliar no processo de separação óleo-água, dentre outras (Frota et al., 2022; Gu et al., 2020; Ijaola et al., 2022; Singh, 2022). Os métodos de fabricação dessas superfícies são distintos e utilizam variadas técnicas, algumas delas são deposição camada por camada (Shao et al., 2023), litografia de superfície (Durret et al., 2018), impressão 3D (Koh et al., 2019), impressão térmica (Lim et al., 2020), deposição sol-gel (Hashjin et al., 2022), eletrodeposição (Wang et al., 2022), deposição química (Fu et al., 2022), moldes brutos (Weng et al., 2018) e por revestimentos (Shen et al., 2020).

2.3.1 Fenômenos de superfície e interface em materiais

Tendo em vista a importância exercida pelos fenômenos de superfície (molhabilidade e energia superficial) e de interface (tensão interfacial) em diversas áreas industriais, estas propriedades são frequentemente estudadas para projetos com supermolhabilidade, visando melhorar a eficiência e o desempenho nos processos e contribuir para o desenvolvimento de inovações tecnológicas (Ghasemi & Niakousari, 2020).

A energia superficial em superfícies sólidas e a tensão superficial em líquidos são os fenômenos com maior destaque. Esses dois termos consideram a diferença entre as forças intermoleculares entre os átomos/moléculas das camadas superficiais e as do interior da gota de um líquido. A tensão superficial define o formato que a gota irá assumir quando tocar a superfície sólida. O desequilíbrio provocado pelas moléculas superficiais, quando as forças atrativas e repulsivas não estão em equilíbrio em todas as suas direções, proporciona o aumento das forças intermoleculares na superfície e cria uma pressão interna que é responsável pela contração do líquido, originando a tensão superficial do líquido. Por sua vez, esse excesso de energia gerado é conhecido como energia livre de superfície e exerce forte influência nas propriedades de umectação e adesão dos líquidos em superfícies sólidas (Kim et al., 2021). A figura 2 representa as interações existentes na superfície de um sólido e no seu interior.

Figura 2 - Interpretação da tensão superficial de um líquido e das forças internas de ligação entre as moléculas.



Fonte: Glier & Trindade (2020)

Para determinar a energia de superfície de um sólido é utilizado a medida do ângulo que uma gota de líquido tem com a superfície em contato, conhecido com ângulo de contato (θ). A magnitude desta medição está intimamente relacionada com a magnitude das interações intermoleculares entre líquidos e sólidos, bem como sua composição química e topografia, o qual é avaliado pela capacidade de molhabilidade dos líquidos em superfícies (Erbil, 2020; Frota et al., 2022).

No ângulo de contato encontram-se três fases (sólido, líquido e vapor) que se interagem entre si e são expressas pela tensão interfacial. Assim, estão presentes tensões interfaciais entre a superfície do sólido com o vapor (γ_{sv}), sendo a energia de superfície do sólido, entre o sólido com o líquido (γ_{sl}) e entre o líquido com o vapor (γ_{lv}), considerado como a tensão superficial do líquido (Bernardes, 2020), conforme mostrado na figura 3.

Figura 3 - Representação gráfica das tensões interfaciais entre uma gota e a superfície sólida, em equilíbrio com o vapor.



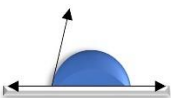
Fonte: Frota et al. (2022)

O equilíbrio entre as tensões interfaciais em uma superfície plana ideal é comprovado pela Equação de Young (Equação 1), estabelecida há pelo menos 200 anos atrás por Thomas Young e utilizada para determinar o ângulo de contato (Young, 1805).

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \tag{1}$$

Quando um líquido possui afinidade química com o substrato consegue espalhar-se sobre a superfície, sendo classificado como hidrofílico por apresentar $\theta < 90^\circ$. Nesse caso a tensão de superfície do sólido em equilíbrio com o vapor é superior a tensão superficial entre o sólido e o líquido ($\gamma_{SV} > \gamma_{SL}$) e o $\cos \theta$ é positivo. No entanto, se o líquido não tiver interação com a superfície, ocorrerá o contrário ($\gamma_{SV} < \gamma_{SL}$), o $\cos \theta$ será negativo e $\theta > 90^\circ$, sendo considerado hidrofóbico, com pouco espalhamento sobre o substrato. Em situações particulares, o líquido pode apresentar extrema baixa afinidade, tendo ângulo superior a 150° ($\theta > 150^\circ$) ou espalhar-se por completo na superfície, apresentando $0 \leq \theta < 10^\circ$ e sendo classificado como superhidrofílico. A tabela 1 mostra a tendência de formato das gotas de acordo com os ângulos formados em cada tipo de superfície.

Tabela 1 – Molhabilidade das superfícies de acordo com os ângulos de contato

Superfícies	Superhidrofílico	Hidrofílico	Hidrofóbico	Superhidrofóbico
Formato da gota				
Ângulo de contato	$\theta \leq 10^\circ$	$\theta < 90^\circ$	$\theta > 90^\circ$	$\theta \geq 150^\circ$

Fonte: Frota et al. (2022)

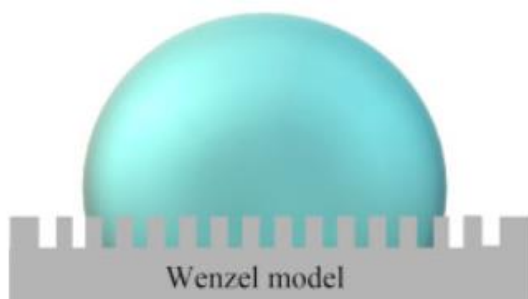
Na indústria de alimentos, para projetar superfícies superhidrofóbicas deve-se considerar a composição complexa de cada alimento, bem como suas características de textura e viscosidade e os tipos de processos aplicados a ele, como aquecimento ou congelamento (Schmidt et al., 2012; Zhang et al., 2019). Esses parâmetros são necessários para projetar um sistema com baixa molhabilidade, podendo ser empregado em embalagens alimentícias, superfícies de processamento, evitando corrosões, incrustações, contaminações microbiológicas e formação de gelo, separação de emulsões estáveis (óleo/água) e impedindo o embaçamento de superfícies de vidro (Frota et al., 2022).

2.3.2 Modelos empíricos: morfologia superficial x molhabilidade

Pela Equação de Young (Equação 1), o máximo valor de ângulo de contato quantificado em superfícies lisas e sem deformações é 120°, mesmo em condições de energia superficial baixas (Frota et al., 2022). Em sistemas superhidrofóbicos, a molhabilidade de líquidos sofre influência dos pilares ou saliências presentes nas superfícies, característicos de superfícies rugosas. Nesse caso, são estudados dois modelos distintos para quantificar o ângulo de contato de superfícies ásperas e homogêneas, o modelo de Wenzel, e heterogêneas, o modelo de Cassie-Baxter (Manoharan & Bhattacharya, 2019).

O modelo de Wenzel é identificado quando o líquido preenche por completo as ranhuras da superfície (Figura 4). Esse comportamento tende a aumentar a área de contato entre o líquido e o sólido, sendo maior que em superfícies lisas, e intensificando as propriedades de molhabilidade (Manoharan & Bhattacharya, 2019). Com o aumento da rugosidade, há o estímulo nas propriedades hidrofóbicas em superfícies com altos valores de ângulos de contato, o mesmo ocorre em superfícies hidrofílicas (Wenzel, 1936).

Figura 4 – Estados de molhamento de uma gota de líquido no estado de Wenzel.



Fonte: Ghasemi & Niakousari (2020)

Para esta proposição, Wenzel relacionou esse acúmulo com o fator de rugosidade (r), definido como a relação entre a área da superfície rugosa (A_r) com a respectiva projeção da área da superfície plana (A). O fator de rugosidade e o ângulo de contato para superfície rugosa característicos do modelo de Wenzel, são descritos, respectivamente, pelas equações 2 e 3 (Silva, 2018):

$$r = (A_r / A) > 1 \quad 2$$

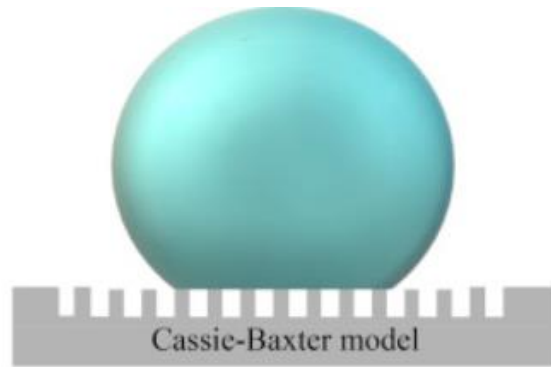
Para superfícies completamente lisas, $r = 1$, e para superfícies rugosas, $r > 1$, pois a área real é sempre maior que a área aparente.

$$\cos \theta_W = r \cdot \cos \theta \quad 3$$

O θ_W representa o ângulo de contato aparente de Wenzel. A equação 3 é uma correção da equação de Young.

Para superfícies heterogêneas, diferentemente do modelo de Wenzel, Cassie e Baxter exibiram um novo modelo. Neste contexto, porções de ar ficam aprisionadas entres os vales da rugosidade e a gota do líquido fica suspensa, entrando em contato com a superfície e o ar (Figura 5).

Figura 5 – Estados de molhamento de uma gota de líquido no estado de Cassie-Baxter.



Fonte: Ghasemi & Niakousari (2020)

Neste modelo, o ângulo de contato aparente leva em consideração a contribuição de duas frações, a f_1 representada pela interface sólido-líquido e a f_2 pela interface líquido-vapor, onde cada uma delas possui um ângulo de contato diferente (Silva, 2018). Como demonstrado na equação 4.

$$\cos \theta_{CB} = f_1 \cdot \cos \theta_1 + f_2 \cdot \cos \theta_2 \quad 4$$

O θ_{CB} representa o ângulo de contato aparente de Cassie-Baxter e θ_1 e θ_2 representam os ângulos de contato das fases 1 e 2, respectivamente. Como o ar é extremamente hidrofóbico, o ângulo de contato do líquido com o ar será de 180° . Logo, o cosseno do $\theta_2 = -1$. Além disso, $f_1 + f_2 = 1$. Dessa forma, a equação 4 pode ser substituída, como mostra a equação 5.

$$\cos \theta_{CB} = f(1 + \cos \theta) - 1 \quad 5$$

O f representa a fração total da superfície em contato com o líquido.

Superfícies rugosas que possuem o fenômeno de molhabilidade governado pelo modelo Cassie-Baxter podem ter como propriedade autolimpante como seu diferencial, isso se deve ao rolamento da gota facilitado pela pequena área de contato que o líquido possui com a superfície (Lee & Kim, 2021).

Para alcançar valores de ângulo de contato superiores a 150°, a não molhabilidade deve estar associada ao modelo Cassie-Baxter (Marmur, 2013). A desestabilização da interface heterogênea, dado pelo tamanho da gota e dos parâmetros de rugosidade, pode levar ao regime de Wenzel. A estrutura hierárquica em micro e nanoescala é necessária para a estabilidade da superfície, visto que a micro-rugosidade resiste ao efeito de capilaridade, enquanto a nano-rugosidade previne que líquido preencha os vales entre as rugosidades (Bhushan, 2012).

2.3.3 *Desenvolvimento de superfícies superhidrofóbicas*

Superfícies superhidrofóbicas podem ser aplicadas nas mais variadas áreas, nas indústrias têxteis, automobilísticas e marítimas, na biomedicina, em embalagens de alimentos e dentre muitas outras (Seth & Jana, 2021). No entanto, na realidade, o desempenho de superfícies com extrema repelência é afetado pela fraca durabilidade e estabilidade, necessitando de materiais e etapas de processamento de elevado custo operacional, podendo limitar sua aplicabilidade. Além disso, para a garantia de superhidrofobicidade geralmente é indispensável uma derivatização hidrofóbica envolvendo reações químicas com processos complexos (Erbil, 2020). Apesar do progresso recente em métodos para construir micro/nanoestruturas em superfícies, as técnicas ainda priorizam o uso de componentes a base de flúor, pois oferecem estabilidade hidrofóbica por longos períodos e menores energias superficiais. Entretanto, são considerados altamente tóxicos e não degradáveis, sendo um perigo para os humanos e o ecossistema (Li et al., 2021).

Para embalagens para alimentos é importante desenvolver um material superhidrofóbico seguro, atóxico, simples e durável a partir de compostos totalmente orgânicos, abundantes e ecologicamente corretos. A este respeito, as ceras naturais, como cera de abelha, cera de carnaúba e parafina comestível, são opções promissoras para compor embalagens de alimentos com repelência máxima a líquidos (Frota et al., 2022).

As ceras naturais são consideradas compostos GRAS e sua característica hidrofóbica possibilita a criação de uma barreira de proteção contra a umidade, sendo, portanto, substâncias de interesse para fornecer baixa energia de superfície para superfícies superhidrofóbicas com aplicação em embalagens alimentícias. Na Tabela 2 são apresentados os estudos atuais que utilizam ceras alimentícias para o desenvolvimento de superfícies superhidrofóbicas.

Tabela 2 - Aplicação de revestimentos de materiais superhidrofóbicos utilizando ceras alimentícias para superfícies de contato direto com alimentos.

Materiais de revestimento	Preparo do revestimento	Ângulo de contato	Referência
Cera de parafina, cera de abelha, cera de carnaúba e cera microcristalina	Etanol, 80 °C	148,3° - 163,4°	(Zhao et al., 2018)
Cera de candelila e cera de farelo de arroz	Etanol, 85 °C	>150°	(Liu et al., 2019)
Cera de carnaúba e cera de abelha	Etanol, 85 °C e 65 °C, respectivamente	>150°	(Wang et al., 2019)
Cera de abelha com lignina do café	Etanol, 80 °C	>150°	(Zhang et al., 2019)
Cera de soja	Etanol, 65 °C	152°-159°	(Shen et al., 2020)
Cutina do tomate (pele) e cera de abelha	3% NaOH, pH 14 – extração – e etanol a 62 °C	151°- 153°	(Wang et al., 2020)
Lisozyima, cisteína e cera de carnaúba	10 mM de HEPES ¹ (pH 10)	>150°	(Li et al., 2021)
Pó da casca de ovo e cera de abelha	Hexano e acetona	150° - 153°	(Seth & Jana, 2021)
Nanopartículas de amido (amido de milho ceroso, 98% amilopectina)	Hidrólise enzimática e métodos de recristalização	>150°	(Wang & Zhao, 2021)

¹ 4-(2-hydroxyethyl) -1-piperazineethanesulfonic acid.

Fonte: Elaborado pela autora

Muitos estudos abordam a utilização de ceras alimentícias na composição de superfícies repelentes utilizando solventes orgânicos em altas temperaturas, como hexano, etanol e acetona, e após o resfriamento, a emulsão formada possui escala micro/nanométrica e que pode ser aplicada por pulverização ou imersão na superfície de

interesse (Celik et al., 2021; Hutton-Prager et al., 2021; Seth & Jana, 2021; Shen et al., 2020; Torun et al., 2019; Zhao et al., 2018). Contudo, alguns desses estudos apresentam resultados insatisfatórios, com revestimentos superhidrofóbicos a base de ceras alimentícias pouco resistentes à altas temperaturas, devido a sua fusão, causando um rompimento ou degradação da estrutura hierárquica e, conseqüentemente, perda da superhidrofobicidade (Wang & Zhao, 2021). Para superar as limitações do uso de ceras, muitas partículas em escala micro ou nano obtidas a partir de processos naturais podem ser adicionadas na estrutura para elevar a rugosidade da superfície e melhorar a eficiência de revestimentos puramente naturais.

2.4 Nanofibrilas de celulose bacteriana

A nanotecnologia é a ciência que estuda materiais em uma escala atômica e molecular, cujo tamanhos variam aproximadamente de 1 a 100 nm, pelo menos em uma dimensão (He et al., 2019). Os nanomateriais são capazes de revolucionar sistemas industriais das mais variadas áreas, desenvolvendo novos materiais sustentáveis, o que torna a nanotecnologia uma técnica poderosa e inovadora (Haris et al., 2023; Nascimento, 2018).

A nanocelulose é um termo que denomina nanofibrilas ou nanocristais que são obtidos pela celulose através de processos mecânicos, como o método de desfibrilação. A escala nanométrica em materiais celulósicos proporciona a potencialização das características físicas e químicas e, assim, eleva sua eficiência e desempenho.

A celulose bacteriana (CB), também denominada como biocelulose ou celulose microbiana, possui a mesma estrutura química da celulose extraída de plantas ($C_6H_{10}O_5$), sendo composta por cadeias glicosídicas β -1-4 (Almeida et al., 2022). É caracterizada por uma rede tridimensional (3D) de fibras com espessura nanométrica e longos comprimentos (Panaitescu et al., 2022). O primeiro relato sobre CB ocorreu em 1886 por Adrian Brown enquanto estudava a fermentação acética. Ele observou a formação de uma película com aspecto gelatinoso sobre a superfície do líquido.

Sua obtenção se deve a processos fermentativos, em meios ricos em nutrientes, por bactérias do gênero *Agrobacterium*, *Rhizobium*, *Sarcina* e *Komagataeibacter* (Nascimento, 2018). Todavia, também pode ser obtida a partir de um processo secundário durante a produção de bebidas fermentadas. Uma das mais conhecidas é a Kombucha, uma bebida funcional fermentada, rica em bioativos e outros metabólitos secundários provenientes dos microorganismos (Freitas et al., 2022). A bebida é formada mediante a

fermentação de chá verde ou preto, com sacarose (5 a 8%) e um consórcio simbiótico de bactérias e leveduras, chamado de SCOBY (Symbiotic Colony of Bacteria and Yeast). A mistura de bactérias e leveduras no meio impossibilitam o crescimento de microorganismos potencialmente contaminantes (Góes, 2020).

A forma de obtenção da CB é o que lhe diferencia da celulose vegetal. O processo fermentativo produz uma estrutura com alta pureza, livre de lignina, hemiceluloses e outros constituintes da parede celular das plantas. Logo, processos de obtenção e de purificação da CB não são complexos e não exigem o uso de tratamentos químicos poluentes e que possam causar danos à sua estrutura, mostrando ser mais versátil, econômica e ecologicamente correta (Góes, 2020; Maria et al., 2021). Além de ser reconhecida como segura (GRAS) pela FDA dos EUA desde 1992 (Lin et al., 2020; Zhai et al., 2018).

Figura 6 – Celulose Bacteriana produzido por cultura simbiótica



Fonte: Autora

Na área de alimentos, a CB é utilizada como um ingrediente para produtos alimentícios. Considerada um tipo de fibra dietética, é consumida no Sudeste Asiático como uma tradicional sobremesa gelatinosa e delicada, conhecida como nata de coco. Por se tratar de um material com alta cristalinidade, biocompatibilidade, elevada capacidade de absorção de água, alta resistência à tração, elasticidade, não apresenta toxicidade e boas propriedades de suspensão e estabilização, a celulose bacteriana tem ganhado especial interesse por se tratar de um material com propriedades excepcionais e diferenciadas (Panaitescu et al., 2022). Estudos apontam esse material como bom agente de reforço estrutural, melhorador da permeabilidade ao vapor de água, transmitância e estabilidade térmica de filmes de embalagens de alimentos, bem como no

desenvolvimento de embalagens ativas e inteligentes, como agente espessante e gelificante, estabilizador de emulsões e como aditivo aglutinante (Cazón & Vázquez, 2021; Mohseni-Shahri et al., 2022; Paximada et al., 2016, 2020; Rosa et al., 2020; Shahmohammadi Jebel & Almasi, 2016; Wen et al., 2021; Zhou et al., 2022).

Para adquirir dimensões em escala nanométrica (<100 nm), as fibrilas podem ser submetidas a processos químicos, com hidrólise ácida ou enzimática, obtendo nanocristais de celulose bacteriana (CNCb) ou por processos físicos, microfluidização ou moinho coloidal, para gerar nanofibrilas de celulose bacteriana (NFCb). As nanopartículas provenientes de CB se distinguem pelo fato de os CNCbs serem compostos majoritariamente por celulose cristalina e as NFCbs por celulose cristalina e amorfa interligadas de forma alternada, possuindo um comprimento mais alongado (Rosa et al., 2020; Salas et al., 2014).

2.4.1 Silanização – hidrofobização do material celulósico

Em decorrência da alta reatividade das superfícies das NFCbs é possível realizar a funcionalização química por meio dos grupos hidroxila (OH), elevando a interação entre a carga e matriz. As modificações realizadas nas superfícies de materiais celulósicos podem ser por adsorção ou por ligação covalente do agente modificador na superfície. A partir da modificação da superfície se torna possível a inserção de compostos de caráter apolar ao material, como os silanos (Junior et al., 2021; Taipina, 2012).

A silanização é um método de funcionalização de superfícies celulósicas. Nesse caso são adicionados grupos funcionais hidrofóbicos/oleofílicos ou substituição de grupos funcionais que alterem a polaridade da β -glicopirranose, aumentando a afinidade química com compostos hidrofóbicos (Pontes, 2020). Diversas abordagens são utilizadas para efetuar a silanização, podendo ser com o uso de derivados de silício com deposição por vaporização de derivados de silício ou impregnação em soluções de silanos (Pereira et al., 2020).

A fórmula geral que representa os silano é $R-(CH_2)_n-Si(OR')_3$, onde o OR' é o grupo que sofre hidrólise e o R é o grupo orgânico funcional que se liga com a matriz. No processo de hidrólise, o grupo OR' produz silanois, que se condensam para formar polissilsesquioxanos, e se ligam com a hidroxila presente na celulose. Nesse caso, o grupo orgânico se liga covalentemente a matriz apolar. Outra forma de interação entre a celulose e silanol é por meio de reação com seu grupo orgânico, onde as cadeias alquílicas dos

silanos facilitam a compatibilidade de materiais celulósicos com matrizes apolares em razão da semelhança de polaridades (Junior et al., 2021).

Um dos principais derivados de silício utilizado é metiltrimetoxisilano (MTMS). A solução aquosa de MTMS é vista como uma técnica com fácil abordagem, de etapa única, utilizando como solvente a água e sem formação de subprodutos tóxicos (Zhang et al., 2014). A respeito disso, estudos detalham a eficiência do processo de hidrofobização com MTMS em meio ácido. Os resultados mostram que em pH 4,0 o material obtido possui alta hidrofobicidade, maior estabilidade térmica e mecânica, pois há a maximização da concentração de silanol disponível para interagir com o substrato celulósico. Além disso, a agitação constante e a temperatura também interferem no processo de silanização da CB, proporcionando a ligação entre o reagente e as fibras da celulose (Zhang et al., 2015).

A grande maioria dos estudos aborda o desenvolvimento de aerogéis de celulose para diversas aplicações como absorventes, isolantes térmicos e acústicos (Padmanabhan et al., 2021). Hu et al. (2023) desenvolveram aerogéis de celulose bacteriana para separação óleo-água. Os aerogéis foram esterificados com ácido 1, 2, 3, 4-butanotetracarboxílico (BTCA) e hidrofobizados utilizando MTMS. A reação de silanização foi acelerada por meio da deposição de vapor termoquímico (CVD) e formou um material altamente elástico e hidrofóbico. No mesmo sentido, Pereira et al. (2020) funcionalizaram aerogéis de celulose bacteriana por oxidação mediada por TEMPO e silanização com MTMS. Os aerogéis bifuncionalizados apresentaram melhores propriedades mecânicas e hidrofobicidade, podendo absorver solventes orgânicos de diferentes polaridades. Wu et al. (2022) utilizaram celulose proveniente de animais marítimos tunicados para produzir aerogéis reticulados com sílica e MTMS. O produto apresentou boa estabilidade química e ângulo de contato maior que 150°, exibindo um papel promissor na separação do óleo-água.

Porém, este processo ainda não foi devidamente estudado quanto a sua aplicação na área de alimentos, mais precisamente em embalagens alimentícias, e tão pouco se sabe sobre seus efeitos em relação a segurança a saúde quando em contato direto com o alimento. Dessa forma, são necessários novos métodos de funcionalizar a CB com compostos derivados de silanos que possuam segurança à saúde dos humanos.

2.4.2 Dióxido de silício – SiO_2

O silício se apresenta na natureza na forma de dióxido de silício (SiO_2), sendo o composto químico combinado com o oxigênio de maior abundância. Na sua diversidade, pode ser encontrado na forma cristalina (quartzo, cristobalita e tridimita), amorfa, e hidratada, ou na forma hidroxilada. Podendo ser designado de várias maneiras, como “silanol”, “siloxanol” ou “silicol” (Gomes et al., 2018).

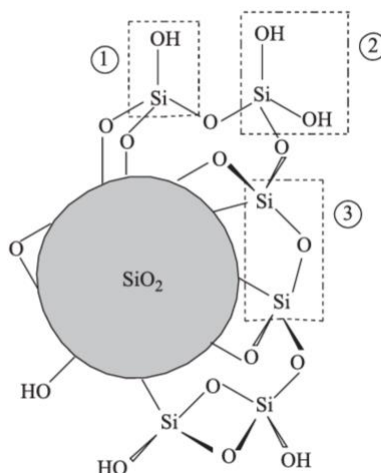
É um material composto por uma molécula de silício e duas de oxigênio, unidas por ligações covalentes. É um produto inerte, de coloração branca ou incolor, ligeiramente solúvel em água e em etanol, elevada resistência térmica, baixo custo e relativamente simples de ser sintetizado (EFSA, 2009). A versatilidade do dióxido de silício permite sua aplicação em várias áreas industriais, bem como a de aditivo na indústria de alimentos.

Considerado seguro pela FDA e ecologicamente correto, possui propriedades multifuncionais que permitem ser utilizado como antiaglomerante em misturas em pó, temperos e branqueadores de café, agente de controle de viscosidade, estabilizador de emulsão, agente de suspensão e dispersão e como dessecante (Gomes et al., 2018; Villota & Hawkes, 1986). O dióxido de silício se torna um material atraente por ter uma elevada superfície específica e alto poder sorvente, capaz de absorver diferentes moléculas bioativas (Dutra, 2014).

Em meio ácido, as soluções aquosas de silicato de sódio geram um precipitado gelatinoso, obtendo a sílica em forma de gel. A sílica gel é um tipo amorfo de SiO_2 , apresentando uma estrutura muito porosa e composta a partir da agregação de partículas com diâmetro menor que 5 nm (Perry & Keeling-Tucker, 2003). Desse modo, a fim de produzir materiais com maior versatilidade, propriedades específicas e novas aplicações tecnológicas, a sílica em gel desempenha um papel importante para promover modificações químicas nas estruturas através da presença de grupos silanóis na sua superfície (Prado & Airoidi, 2002).

Os grupos Si-O-Si estão no interior dos grãos de sílica gel, unidos por pontes de siloxanos: grupos silanóis vicinais, Si-OH, dispersos na superfície; e geminais, HO-Si-OH, os quais são sensíveis às reações que possibilitam as modificações químicas desta matriz (Prado et al., 2005). A figura 8 apresenta os grupos silanóis presentes na nanopartícula de dióxido de silício, que podem facilmente se ligar as hidroxilas presentes em matrizes celulósicas.

Figura 7 – Estrutura da sílica em gel. Em destaque os grupos silanol geminal (1), silanol vicinal (2) e siloxano (3).



Fonte: (Prado et al., 2005)

Por ser um material derivado de silício, a capacidade de hidrofobização de materiais celulósicos a partir da silanização utilizando o dióxido de silício não foi investigada anteriormente. Portanto, o estudo desse efeito se torna importante para o uso desse material em produtos destinados para alimentos, uma vez que sua toxicologia já foi amplamente avaliada e não apresentou níveis tóxicos para células humanas (Fruijtier-Pölloth, 2016).

3. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O processo de funcionalização nas nanofibrilas de celulose bacteriana (BCn), utilizando dióxido de silício (SiO_2) como agente modificador pode ser considerado promissor devido o método ser simples e de poucas etapas. Em estudo prévio com variações no pH, pode-se observar que o meio ácido, especificamente pH 4,5, influenciou na intensidade das ligações formadas entre os grupos hidroxilas da celulose bacteriana e os grupos silanóis do SiO_2 . Tais modificações se deram nas superfícies das nanofibrilas preenchidas de aglomerados de nanopartículas de silício, responsáveis por tornar o material mais resistente a degradação térmica.

A BCn- SiO_2 apresentou maior compatibilidade com a cera de abelha, formando um revestimento de comportamento superhidrofóbico, adequando-se ao modelo Cassie-Baxter. A rugosidade formada apresentou estruturas em micro- e nanoescala, conferindo à superfície, ângulos de contato com a água de 153° e ângulo de deslizamento de 3° . Tais

valores indicam a capacidade do revestimento em repelir alimentos líquidos e viscosos, além da propriedade autolimpante.

O revestimento foi capaz de manter a superhidrofobicidade mesmo após submetido à intensos testes mecânicos. No entanto, quando exposto à ambientes de extrema acidez e alcalinidade e/ou submetidos a temperaturas altas, apresentou perdas da capacidade repelente da água. A toxicidade com náuplios de *Artemia salina* indicaram que os materiais utilizados podem ser considerados não tóxicos, com baixa mortalidade dos náuplios mesmo em altas concentrações do material de revestimento.

Com isso, os materiais de revestimentos se mostraram inovativos por indicar impactos positivos ao setor de embalagens de alimentos, intensificando suas funcionalidades, principalmente, o potencial em promover escoamento de alimentos de diferentes viscosidades, evitando a adesão no interior das mesmas. Esta tecnologia pode reduzir drasticamente o desperdício desnecessário dos alimentos, assim como reduzir etapas no fluxo de processamento da reciclagem de materiais.

REFERÊNCIAS

- Almeida, A. P. C., Saraiva, J. N., Cavaco, G., Portela, R. P., Leal, C. R., Sobral, R. G., & Almeida, P. L. (2022). Crosslinked bacterial cellulose hydrogels for biomedical applications. *European Polymer Journal*, 177, 111438. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2022.111438>
- Amin, U., Khan, M. K. I., Maan, A. A., Nazir, A., Riaz, S., Khan, M. U., Sultan, M., Munekata, P. E. S., & Lorenzo, J. M. (2022). Biodegradable active, intelligent, and smart packaging materials for food applications. *Food Packaging and Shelf Life*, 33, 100903. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2022.100903>
- Andrade, F. K., Morais, J. P. S., Muniz, C. R., Nascimento, J. H. O., Vieira, R. S., Gama, F. M. P., & Rosa, M. F. (2019). Stable microfluidized bacterial cellulose suspension. *Cellulose*, 26(10), 5851–5864. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02512-y>
- Araujo, A. O. de. (2018). *Desenvolvimento e caracterização de revestimento biomimético super-hidrofóbico retentor de camada de ar baseado na planta aquática Salvinia para redução de arrasto hidrodinâmico* [Dissertação]. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- ASTM. (2003). *Standard Test Method for Surface Wettability and Absorbency of Sheeted Materials Using an Automated Contact Angle Tester*. 99, 1–7.
- Bernardes, G. P. (2020). *Relação estrutura-propriedade-processamento de blendas compatibilizadas de PLA-TPE* [Tese]. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Bhargava, N., Sharanagat, V. S., Mor, R. S., & Kumar, K. (2020). Active and intelligent biodegradable packaging films using food and food waste-derived bioactive compounds: A review. *Trends in Food Science and Technology*, 105, 385–401. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2020.09.015>
- Bhushan, B. (2012). Bioinspired structured surfaces. *Langmuir*, 28(3), 1698–1714. <https://doi.org/10.1021/la2043729>
- Braga, L. R., & Silva, F. M. (2017). Embalagens ativas: uma nova abordagem para embalagens alimentícias. *Brazilian Journal of Food Research*, 4, 170–186. <https://periodicos.utfpr.edu.br/rebrapa>
- Brennan, L., Langley, S., Verghese, K., Lockrey, S., Ryder, M., Francis, C., Phan-Le, N. T., & Hill, A. (2021). The role of packaging in fighting food waste: A systematised review of consumer perceptions of packaging. *Journal of Cleaner Production*, 281, 125276. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.125276>
- Cazón, P., & Vázquez, M. (2021). Bacterial cellulose as a biodegradable food packaging material: A review. *Food Hydrocolloids*, 113, 106530. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.106530>
- Celik, N., Kiremitler, N. B., Ruzi, M., & Onses, M. S. (2021). Waxing the soot: Practical fabrication of all-organic superhydrophobic coatings from candle soot

- and carnauba wax. *Progress in Organic Coatings*, 153(July 2020), 106169.
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106169>
- Chan, R. B. Y. (2022). Packaging solutions for household food waste in the context of the food/beverage–packaging industry: A comparative review of empirical literature and industry press releases. *Resources, Conservation and Recycling*, 185, 106479. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2022.106479>
- Crizel, T. de M., Rios, A. de O., Alves, V. D., Bandarra, N., Moldão-Martins, M., & Flôres, S. H. (2018). Active food packaging prepared with chitosan and olive pomace. *Food Hydrocolloids*, 74, 139–150.
<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2017.08.007>
- Darmanin, T., & Guittard, F. (2015). Superhydrophobic and superoleophobic properties in nature. *Materials Today*, 18(5), 273–285.
<https://doi.org/10.1016/j.mattod.2015.01.001>
- Durret, J., Szkutnik, P. D., Frolet, N., Labau, S., & Gourgon, C. (2018). Superhydrophobic polymeric films with hierarchical structures produced by nanoimprint (NIL) and plasma roughening. *Applied Surface Science*, 445, 97–106.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.03.010>
- Dutra, F. V. A. (2014). *Materiais sorventes empregados em diferentes métodos de preparo de amostras* [Trabalho de Conclusão de Curso]. Universidade Federal de São João del-Rei.
- EFSA. (2009). Calcium silicate and silicon dioxide/silicic acid gel added for nutritional purposes to food supplements. *EFSA Journal*, 7(6).
<https://doi.org/10.2903/j.efsa.2009.1132>
- Erbil, H. Y. (2020). Practical Applications of Superhydrophobic Materials and Coatings: Problems and Perspectives. *Langmuir*, 36(10), 2493–2509.
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b03908>
- Ezati, P., & Rhim, J. W. (2020). pH-responsive chitosan-based film incorporated with alizarin for intelligent packaging applications. *Food Hydrocolloids*, 102, 105629.
<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.105629>
- FAO. (2015). Food wastage footprint & Climate Change. In *Food Waste Footprint* (pp. 1–4). <http://www.fao.org/3/a-bb144e.pdf>
- Flanagan, K., Robertson, K., & Hanson, C. (2019). Reducing Food Loss and Waste: Setting a Global Action Agenda. *World Resources Institute*.
<https://doi.org/10.46830/wrirpt.18.00130>
- Freitas, A., Sousa, P., & Wurlitzer, N. (2022). Alternative raw materials in kombucha production. *International Journal of Gastronomy and Food Science*, 30, 100594.
<https://doi.org/10.1016/j.ijgfs.2022.100594>
- Frota, M. M., Mattos, A. L. A., Miranda, K. W. E., Cheng, H. N., Biswas, A., & Bastos, M. do S. R. (2022). Superhydrophobic systems in food science and technology:

- Concepts, trends, challenges, and technological innovations. *Applied Food Research*, 100213. <https://doi.org/10.1016/j.afres.2022.100213>
- Fruijtier-Pölloth, C. (2016). The safety of nanostructured synthetic amorphous silica (SAS) as a food additive (E 551). *Archives of Toxicology*, 90(12), 2885–2916. <https://doi.org/10.1007/s00204-016-1850-4>
- Fu, J., Sun, Y., Ji, Y., & Zhang, J. (2022). Fabrication of robust ceramic based superhydrophobic coating on aluminum substrate via plasma electrolytic oxidation and chemical vapor deposition methods. *Journal of Materials Processing Technology*, 306, 117641. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2022.117641>
- Ghasemi, A., & Niakousari, M. (2020). Superwettability-based systems: Basic concepts, recent trends and future prospects for innovation in food engineering. *Trends in Food Science and Technology*, 104(July), 27–36. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2020.07.027>
- Glier, A., & Trindade, R. S. (2020). O emprego de polímeros em revestimentos hidrofóbicos, super-hidrofóbicos e autolimpantes: uma revisão da literatura. *Disciplinarum Scientia - Ciências Naturais e Tecnológicas*, 21(2), 59–74. <https://doi.org/10.37779/nt.v21i2.3481>
- Góes, T. S. de. (2020). *Obtenção de nanocelulose bacteriana de kombucha* [Dissertação]. Universidade Federal de São Carlos.
- Gomes, L. S., Furtado, A. C. R., & Souza, M. C. (2018). Silica and its peculiarities. *Revista Virtual de Química*, 10(4), 1018–1038. <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20180072>
- Gu, H., Li, G., Li, P., Liu, H., Chadyagondo, T. T., Li, N., & Xiong, J. (2020). Superhydrophobic and breathable SiO₂/polyurethane porous membrane for durable water repellent application and oil-water separation. *Applied Surface Science*, 512, 144837. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144837>
- Haris, M., Hussain, T., Mohamed, H. I., Khan, A., Ansari, M. S., Tauseef, A., Khan, A. A., & Akhtar, N. (2023). Nanotechnology – A new frontier of nano-farming in agricultural and food production and its development. *Science of the Total Environment*, 857, 159639. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.159639>
- Hashjin, R. R., Ranjbar, Z., Yari, H., & Momen, G. (2022). Tuning up sol-gel process to achieve highly durable superhydrophobic coating. *Surfaces and Interfaces*, 33, 102282. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2022.102282>
- He, X., Deng, H., & Hwang, H. min. (2019). The current application of nanotechnology in food and agriculture. In *Journal of Food and Drug Analysis* (Vol. 27, Issue 1, pp. 1–21). Elsevier Taiwan LLC. <https://doi.org/10.1016/j.jfda.2018.12.002>
- Hu, X., Yang, B., Hao, M., Chen, Z., Liu, Y., Ramakrishna, S., Wang, X., & Yao, J. (2023). Preparation of high elastic bacterial cellulose aerogel through thermochemical vapor deposition catalyzed by solid acid for oil-water separation. *Carbohydrate Polymers*, 305. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2023.120538>

- Hutton-Prager, B., Adenekan, K., Sypnewski, M., Smith, A., Meadows, M., & Calicdan, C. (2021). Hydrophobic development and mechanical properties of cellulose substrates supercritically impregnated with food-grade waxes. *Cellulose*, 28(3), 1633–1646. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03628-2>
- Ijaola, A. O., Akamo, D. O., Adekanmi, A. M., Saberi, Q., Koken, D., & Asmatulu, E. (2022). Superhydrophobic and self-cleaning electrospun microfibers from recycled styrofoam. *Results in Surfaces and Interfaces*, 9, 100086. <https://doi.org/10.1016/j.rsufi.2022.100086>
- Junior, S. R. K., Silveira, V. F., Garcia, M. C. F., Apati, G. P., Schneider, A. L. D. S., & Pezzin, A. P. T. (2021). PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF HYDROPHOBIC FILTERS MADE OF VEGETABLE CELLULOSE. *Brazilian Journal of Development*, 7(3), 21677–21695. <https://doi.org/10.34117/bjdv7n3-061>
- Kim, H. bin, Lee, W. J., Choi, S. C., Lee, K. B., & Lee, M. H. (2021). Preparation of PTFE-glass composite filter with low surface free energy by sandblasting. *Surfaces and Interfaces*, 26(January), 101381. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101381>
- Koh, J. J., Lim, G. J. H., Zhou, X., Zhang, X., Ding, J., & He, C. (2019). 3D-Printed Anti-Fouling Cellulose Mesh for Highly Efficient Oil/Water Separation Applications. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 11(14), 13787–13795. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b01753>
- Lee, E., & Kim, D. H. (2021). Simple fabrication of asphalt-based superhydrophobic surface with controllable wetting transition from Cassie-Baxter to Wenzel wetting state. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 625. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126927>
- Li, J., Tian, J., Gao, Y., Qin, R., Pi, H., Li, M., & Yang, P. (2021). All-natural superhydrophobic coating for packaging and blood-repelling materials. *Chemical Engineering Journal*, 410, 128347. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.128347>
- Lim, C. S., Kueh, T. C., Soh, A. K., & Hung, Y. M. (2020). Engineered superhydrophilicity and superhydrophobicity of graphene-nanoplatelet coatings via thermal treatment. *Powder Technology*, 364, 88–97. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2020.01.070>
- Lin, D., Liu, Z., Shen, R., Chen, S., & Yang, X. (2020). Bacterial cellulose in food industry: Current research and future prospects. *International Journal of Biological Macromolecules*, 158, 1007–1019. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.04.230>
- Liu, B. Y., Xue, C. H., An, Q. F., Jia, S. T., & Xu, M. M. (2019). Fabrication of superhydrophobic coatings with edible materials for super-repelling non-Newtonian liquid foods. *Chemical Engineering Journal*, 371(February), 833–841. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.03.222>
- Manoharan, K., & Bhattacharya, S. (2019). Superhydrophobic surfaces review: Functional application, fabrication techniques and limitations. *Journal of Micromanufacturing*, 2(1), 59–78. <https://doi.org/10.1177/2516598419836345>

- Maria, L., Gottschalk, F., Cristine Da Silva, M., Agnelli, P., Oliveira, H., & Freitas-Silva, O. (2021). *Produção de Celulose Bacteriana e suas Aplicações* (No. 141). www.embrapa.br/fale-conosco/sac
- Marmur, A. (2013). Superhydrophobic and superhygrophobic surfaces: From understanding non-wettability to design considerations. *Soft Matter*, 9(33), 7900–7904. <https://doi.org/10.1039/c3sm50881a>
- Meurer, I. R., Lange, C. C., Hungaro, H. M., Bell, M. J. V., Anjos, V. de C. dos, Silva, C. A. de S., & Pinto, M. A. de O. (2017). Quantification of whole ultra high temperature UHT milk waste as a function of packages type and design. *Journal of Cleaner Production*, 153, 483–490. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.10.172>
- Mohseni-Shahri, F., Mehrzad, A., Khoshbin, Z., Sarabi-Jamab, M., Khanmohamadi, F., & Verdian, A. (2022). Polyphenol-loaded bacterial cellulose nanofiber as a green indicator for fish spoilage. *International Journal of Biological Macromolecules*. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.10.203>
- Nascimento, E. S. do. (2018). *Filmes nanocompósitos à base de celulose bacteriana e nanocristais de celulose* [Tese]. Universidade Federal do Ceará.
- Öchsner, A., Ahmed, W., & Ali, N. (2009). *Nanocomposite Coatings and Nanocomposite Materials* (Trans Tech Publications, Ed.; Vols. 54–55). Materials Science Foundation. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSFo.54-55.4>
- Padmanabhan, S. K., Protopapa, C., & Licciulli, A. (2021). Stiff and tough hydrophobic cellulose-silica aerogels from bacterial cellulose and fumed silica. *Process Biochemistry*, 103, 31–38. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2021.02.010>
- Panaitecu, D. M., Stoian, S., Frone, A. N., Vlăsceanu, G. M., Baci, D. D., Gabor, A. R., Nicolae, C. A., Radîtoiu, V., Alexandrescu, E., Cășărică, A., Damian, C., & Stanescu, P. (2022). Nanofibrous scaffolds based on bacterial cellulose crosslinked with oxidized sucrose. *International Journal of Biological Macromolecules*, 221, 381–397. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.08.189>
- Paximada, P., Kanavou, E., & Mandala, I. G. (2020). Effect of rheological and structural properties of bacterial cellulose fibrils and whey protein biocomposites on electrosprayed food-grade particles. *Carbohydrate Polymers*, 241, 116319. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116319>
- Paximada, P., Koutinas, A. A., Scholten, E., & Mandala, I. G. (2016). Effect of bacterial cellulose addition on physical properties of WPI emulsions. Comparison with common thickeners. *Food Hydrocolloids*, 54, 245–254. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2015.10.014>
- Pereira, A. L. S. (2018). *Aerogéis de nanocelulose funcionalizados para absorção seletiva de solventes orgânicos* [Tese]. Universidade Federal do Ceará.
- Pereira, A. L. S., Feitosa, J. P. A., Morais, J. P. S., & Rosa, M. de F. (2020). Bacterial cellulose aerogels: Influence of oxidation and silanization on mechanical and absorption properties. *Carbohydrate Polymers*, 250, 116927. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116927>

- Perry, C. C., & Keeling-Tucker, T. (2003). Model studies of colloidal silica precipitation using biosilica extracts from *Equisetum telmateia*. *Colloid and Polymer Science*, 281(7), 652–664. <https://doi.org/10.1007/s00396-002-0816-7>
- Prado, A. G. S., & Airoidi, C. (2002). Different neutral surfactant template extraction routes for synthetic hexagonal mesoporous silicas. *Journal of Materials Chemistry*, 12(12), 3823–3826. <https://doi.org/10.1039/b204060c>
- Prado, A. G. S., Faria, E. A., & Padilha, P. M. (2005). APLICAÇÃO E MODIFICAÇÃO QUÍMICA DA SÍLICA GEL OBTIDA DE AREIA. In *Quim. Nova* (Vol. 28, Issue 3).
- Pontes, E. R. (2020). *Aerogel de celulose bacteriana silanizada incorporado de óleos naturais como potencial curativo dérmico* [Dissertação]. Universidade Federal do Ceará.
- Qin, Y., Liu, Y., Zhang, X., & Liu, J. (2020). Development of active and intelligent packaging by incorporating betalains from red pitaya (*Hylocereus polyrhizus*) peel into starch/polyvinyl alcohol films. *Food Hydrocolloids*, 100, 105410. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.105410>
- Rahman, S., & Chowdhury, D. (2022). Guar gum-sodium alginate nanocomposite film as a smart fluorescence-based humidity sensor: A smart packaging material. *International Journal of Biological Macromolecules*, 216, 571–582. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.07.008>
- Rambabu, K., Bharath, G., Banat, F., Show, P. L., & Cocolletzi, H. H. (2019). Mango leaf extract incorporated chitosan antioxidant film for active food packaging. *International Journal of Biological Macromolecules*, 126, 1234–1243. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.12.196>
- Rangaraj, V. M., Rambabu, K., Banat, F., & Mittal, V. (2021). Natural antioxidants-based edible active food packaging: An overview of current advancements. *Food Bioscience*, 43, 101251. <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2021.101251>
- Riahi, Z., Priyadarshi, R., Rhim, J. W., Lotfali, E., Bagheri, R., & Pircheraghi, G. (2022). Alginate-based multifunctional films incorporated with sulfur quantum dots for active packaging applications. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 215, 112519. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2022.112519>
- Riahi, Z., Rhim, J. W., Bagheri, R., Pircheraghi, G., & Lotfali, E. (2022). Carboxymethyl cellulose-based functional film integrated with chitosan-based carbon quantum dots for active food packaging applications. *Progress in Organic Coatings*, 166, 106794. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2022.106794>
- Rosa, M. de F., Goiana, M. L., Pereira, A. L. S., & Moraes, J. P. S. (2020). *Emulsões Estabilizadas por Celulose Bacteriana Nanofibrilada: Efeito do Grau de Oxidação* (Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento 210). www.embrapa.br/agroindustria-tropical

- Ruzi, M., Celik, N., & Onses, M. S. (2022). Superhydrophobic coatings for food packaging applications: A review. *Food Packaging and Shelf Life*, 32, 100823. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2022.100823>
- Sahin, F., Celik, N., Ceylan, A., Pekdemir, S., Ruzi, M., & Onses, M. S. (2022). Antifouling superhydrophobic surfaces with bactericidal and SERS activity. *Chemical Engineering Journal*, 431, 133445. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133445>
- Saji, V. S. (2020). Wax-based artificial superhydrophobic surfaces and coatings. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 602. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125132>
- Salas, C., Nypelö, T., Rodriguez-Abreu, C., Carrillo, C., & Rojas, O. J. (2014). Nanocellulose properties and applications in colloids and interfaces. In *Current Opinion in Colloid and Interface Science* (Vol. 19, Issue 5, pp. 383–396). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2014.10.003>
- Schmidt, M. C., Müller, M., Oehr, C., & Hirth, T. (2012). Influence of semi-solid fluid's surface tension and rheological properties on the residues at packaging materials. *Journal of Food Engineering*, 108(1), 211–215. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2011.02.022>
- Segal, L., Creely, J. J., Martin, A. E., & Conrad, C. M. (1959). An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. *Textile Research Journal*, 29(10), 786–794.
- Seth, M., & Jana, S. (2021). Development of superhydrophobic coating from biowaste and natural wax. *Materials Today: Proceedings*, 52(3), 1422–1428. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.11.159>
- Shahmohammadi Jebel, F., & Almasi, H. (2016). Morphological, physical, antimicrobial and release properties of ZnO nanoparticles-loaded bacterial cellulose films. *Carbohydrate Polymers*, 149, 8–19. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.04.089>
- Shao, C., Jiang, M., Zhang, J., Zhang, Q., Han, L., & Wu, Y. (2023). Construction of a superhydrophobic wood surface coating by layer-by-layer assembly: Self-adhesive properties of polydopamine. *Applied Surface Science*, 609, 155259. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.155259>
- Shen, T., Fan, S., Li, Y., Xu, G., & Fan, W. (2020). Preparation of Edible Non-wettable Coating with Soybean Wax for Repelling Liquid Foods with Little Residue. *Materials*, 13(15), 3308–3323.
- Silva, R. G. C. da. (2018). *Desenvolvimento e caracterização de revestimento super-hidrofóbico em liga de alumínio 5052 para aplicações de autolimpeza, resistência à corrosão e anti-biofouling* [Dissertação]. Universidade Federal do Pernambuco.
- Singh, A. K. (2022). Surface engineering using PDMS and functionalized nanoparticles for superhydrophobic coatings: Selective liquid repellence and tackling COVID-

19. *Progress in Organic Coatings*, 171, 107061.
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2022.107061>
- Sukhavattanakul, P., & Manuspiya, H. (2020). Fabrication of hybrid thin film based on bacterial cellulose nanocrystals and metal nanoparticles with hydrogen sulfide gas sensor ability. *Carbohydrate Polymers*, 230, 115566.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115566>
- Taipina, M. de O. (2012). *Nanocristais de celulose: obtenção, caracterização e modificação de superfície* [Dissertação]. Universidade Estadual de Campinas.
- Tekin, E., Mazı, I. B., & Türe, H. (2020). Time temperature indicator film based on alginate and red beetroot (*Beta vulgaris* L.) extract: in vitro characterization. *Ukrainian Food Journal*, 9(2), 344–360. <https://doi.org/10.24263/2304>
- Teng, Y., Wang, Y., Shi, B., & Chen, Y. (2020). Facile preparation of economical, eco-friendly superhydrophobic surface on paper substrate with excellent mechanical durability. *Progress in Organic Coatings*, 147, 105877.
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105877>
- Torun, I., Ruzi, M., Er, F., & Onses, M. S. (2019). Superhydrophobic coatings made from biocompatible polydimethylsiloxane and natural wax. *Progress in Organic Coatings*, 136(July), 105279. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105279>
- Villota, R., & Hawkes, J. G. (1986). Food applications and the toxicological and nutritional implications of amorphous silicon dioxide. *C R C Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 23(4), 289–321.
<https://doi.org/10.1080/10408398609527428>
- Wan, X., He, Q., Wang, X., Liu, M., Lin, S., Shi, R., Tian, J., & Chen, G. (2021). Water-soluble chitosan-based indicator label membrane and its response behavior to carbon dioxide. *Food Control*, 130, 108355.
<https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2021.108355>
- Wang, D., Guo, Z., & Liu, W. (2019). Bioinspired Edible Lubricant-Infused Surface with Liquid Residue Reduction Properties. *Research*, 2019, 1–12.
<https://doi.org/10.34133/2019/1649427>
- Wang, D., Huang, J., & Guo, Z. (2020). Tomato-lotus inspired edible superhydrophobic artificial lotus leaf. *Chemical Engineering Journal*, 400(June), 125883.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125883>
- Wang, T., & Zhao, Y. (2021). Fabrication of thermally and mechanically stable superhydrophobic coatings for cellulose-based substrates with natural and edible ingredients for food applications. *Food Hydrocolloids*, 120(May), 106877.
<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2021.106877>
- Wang, X., Wang, B. B., Yang, W., Zhao, Q., Xu, Z. M., & Yan, W. M. (2022). Fabrication of stable and versatile superhydrophobic PTFE coating by simple electrodeposition on metal surface. *Progress in Organic Coatings*, 172, 107090.
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2022.107090>

- Wen, Y., Liu, J., Jiang, L., Zhu, Z., He, S., He, S., & Shao, W. (2021). Development of intelligent/active food packaging film based on TEMPO-oxidized bacterial cellulose containing thymol and anthocyanin-rich purple potato extract for shelf life extension of shrimp. *Food Packaging and Shelf Life*, 29, 100709. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2021.100709>
- Weng, C., Wang, F., Zhou, M., Yang, D., & Jiang, B. (2018). Fabrication of hierarchical polymer surfaces with superhydrophobicity by injection molding from nature and function-oriented design. *Applied Surface Science*, 436, 224–233. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.11.268>
- Wenzel, R. N. (1936). Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Industrial and Engineering Chemistry*, 28(8), 988–994. <https://doi.org/10.1021/ie50320a024>
- Wikström, F., Verghese, K., Auras, R., Olsson, A., Williams, H., Wever, R., Grönman, K., Kvalvåg Pettersen, M., Møller, H., & Soukka, R. (2018). Packaging Strategies That Save Food: A Research Agenda for 2030. *Journal of Industrial Ecology*, 23(3), 532–540. <https://doi.org/10.1111/jiec.12769>
- Wohner, B., Pauer, E., Heinrich, V., & Tacker, M. (2019). Packaging-Related Food Losses and Waste: An Overview of Drivers and Issues. *Sustainability*, 11(1), 264. <https://doi.org/10.3390/su11010264>
- Wu, S., Ning, D., Xu, D., Cheng, Y., Mondal, A. K., Zou, Q., Zhu, H., & Huang, F. (2022). Preparation and characterization of super hydrophobic aerogels derived from tunicate cellulose nanocrystals. *Carbohydrate Research*, 511. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2021.108488>
- Ye, H., Zhu, L., Li, W., Liu, H., & Chen, H. (2017). Simple spray deposition of a water-based superhydrophobic coating with high stability for flexible applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(20), 9882–9890. <https://doi.org/10.1039/c7ta02118f>
- Young, T. (1805). III. An essay on the cohesion of fluids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 95, 65–87. <https://royalsocietypublishing.org/>
- Yu, F., Wang, K., Li, H., & Peng, L. (2023). Superhydrophobic and ethylene scavenging paper doped with halloysite nanotubes for food packaging applications. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 656, 130457. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.130457>
- Zhai, X., Lin, D., Liu, D., & Yang, X. (2018). Emulsions stabilized by nanofibers from bacterial cellulose: New potential food-grade Pickering emulsions. *Food Research International*, 103, 12–20. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2017.10.030>
- Zhang, X., Lian, H., Shi, J., Meng, W., & Peng, Y. (2020). Plant extracts such as pine nut shell, peanut shell and jujube leaf improved the antioxidant ability and gas permeability of chitosan films. *International Journal of Biological Macromolecules*, 148, 1242–1250. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.11.108>
- Zhang, Y., Bi, J., Wang, S., Cao, Q., Li, Y., Zhou, J., & Zhu, B. W. (2019). Functional food packaging for reducing residual liquid food: Thermo-resistant edible super-

- hydrophobic coating from coffee and beeswax. *Journal of Colloid and Interface Science*, 533, 742–749. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.09.011>
- Zhang, Z., Sèbe, G., Rentsch, D., Zimmermann, T., & Tingaut, P. (2014). Ultralightweight and flexible silylated nanocellulose sponges for the selective removal of oil from water. *Chemistry of Materials*, 26(8), 2659–2668. <https://doi.org/10.1021/cm5004164>
- Zhang, Z., Tingaut, P., Rentsch, D., Zimmermann, T., & Sebe, G. (2015). Controlled Silylation of Nanofibrillated Cellulose in Water: Reinforcement of a Model Polydimethylsiloxane Network. *ChemSusChem*, 8, 2681–2690. www.chemsuschem.org
- Zhao, X., Hu, T., & Zhang, J. (2018). Superhydrophobic coatings with high repellency to daily consumed liquid foods based on food grade waxes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 515, 255–263. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.01.034>
- Zhou, L., Fu, J., Bian, L., Chang, T., & Zhang, C. (2022). Preparation of a novel curdlan/bacterial cellulose/cinnamon essential oil blending film for food packaging application. *International Journal of Biological Macromolecules*, 212, 211–219. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.05.137>

APÊNDICE A – ARTIGO SUBMETIDO
(SUBMISSÃO EM APPLIED SURFACE SCIENCE)
MODIFIED BACTERIAL NANOFIBRIL FOR APPLICATION IN
SUPERHYDROPHOBIC COATING OF FOOD PACKAGING

Maryana Melo Frota^{a*}; Kelvi Wilson Evaristo Miranda^a; Vitória Souza Marques^a; Thaiz Batista Azevedo Rangel Miguel^a; Adriano Lincoln Albuquerque Mattos^b; Emílio de Castro Miguel^c; Nayanne Lima dos Santos^d; Tiago Marcolino de Souza^e; Francisco Carlos Carneiro Soares Salomão^f; Patrícia Marques de Farias^g; Maria do Socorro Rocha Bastos^b; Lucicléia Barros de Vasconcelos^a

^a Food Engineering Department, Federal University of Ceara, Fortaleza 60440-900, Brazil.

^b Biomass Laboratory, Embrapa Tropical Agroindustry, Fortaleza 60511-110, Brazil

^c Department of Metallurgical and Materials Engineering, Federal University of Ceará, Fortaleza 60020-181, Brazil

^d Federal Institute of Education, Science and Technology of Ceará, Ubajara 62350-000, Brazil

^e Department of Chemical Engineering, State University of Amapa, Macapá 68900-070, Brazil

^f State University of Ceara, Limoeiro do Norte 62930-000, Brazil

^g Food and Nutrition Graduate Program, Federal University of the State of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro 22290-240, Brazil.

^h Packaging Laboratory, Embrapa Tropical Agroindustry, Fortaleza 60511-110, Brazil

Abstract

Superhydrophobic coatings applied to food packaging can significantly reduce unnecessary food waste. Inspired by nature, we proposed a simple method to prepare coatings with ecologically correct materials, such as beeswax and bacterial cellulose nanofibrils functionalized with silicon dioxide nanoparticles (BW/BCn-SiO₂). The morphology of the bacterial cellulose nanofibrils shows a strong reaction with SiO₂ aggregated on the surface of the cellulose material. The FTIR results confirm the efficiency of the functionalization. BW/BCn-SiO₂, with a contact angle of 153° and slip angle of 3°, exhibited micro/nanoscale roughness matching the Cassie-Baxter model, self-cleaning properties, stability at low-temperatures, excellent adhesion and mechanical durability even after severe treatments, non-toxic and with a remarkable performance in repelling liquid foods with high viscosity, such as honey, yogurt, and chocolate sauce.

This work highlights the importance of food packaging innovations that have an impact on food waste, through ecologically correct and safe superhydrophobic coatings.

Keywords: Superhydrophobic packaging; Food Waste; Self-cleaning; Bacterial cellulose; silanization

1. Introduction

Every day, humans create artificial methods that are heavily inspired by nature and attempt to mimic the performance of structures, materials, and surfaces of biological systems [1]. Superhydrophobic surfaces are supported by biomimetic examples and have attracted considerable attention from researchers interested in the high water repellency of rough surfaces. Superhydrophobic properties are found in plants, bird feathers, butterfly wings, and shark skin [2–4]. A classic example of superhydrophobic surfaces is the lotus flower. The “lotus effect” is characterized by surfaces that are naturally water-repellent and self-cleaning. The surface of the leaf, which consists of structures in the micrometer and nanometer range, allows liquid to flow off easily, taking dirt particles with it, which are deposited on the surface, so that it always remains clean [3].

Low water wettability can be defined by a contact angle of 150° and a slip angle of 5° [5]. Such specific values for achieving superhydrophobicity are obtained by the presence of a rough surface on a hierarchical micro/nanoscale and chemical modification of the surface with low surface energy materials [6]. Being a multifunctional and efficient surface, superhydrophobic surfaces are capable of expanding their applications in various fields, such as textile [7,8] and glass [9] industries, oil-water separation processes [10], drag reduction [11], and biomedical devices [12].

When applied to food packaging, superhydrophobic coatings make it even more interesting from a functional and practical point of view. Reducing the adhesion of liquids to the surfaces of packages aims to increase their efficiency. In this way, food does not stick to the packaging, avoiding unnecessary waste, which can represent up to 15% of the weight of the food [6]. In this regard, packaging with high grease and water repellency is emerging as a prospect that has the potential to solve critical problems related to food packaging [13]. Shen et. al. developed an edible soy wax coating with excellent superhydrophobicity, capable of repelling a variety of viscous liquid foods, with an apparent contact angle of 159° [14]. Wang and Zhao developed a two-layer coating with thermal and mechanical stability for application to cellulose-based substrates. Zein

particles and precipitated calcium carbonate were retained by cellulose nanofibers and their coatings showed high repellency to liquid foods, with contact angles greater than 150° [15].

The US Food and Drug Administration (FDA) regulates the use of coatings in food-related applications. Materials must be non-toxic and safe for humans (GRAS) [4]. In addition, environmental considerations must be prioritized, avoiding materials and solvents with potential for toxicity or bioaccumulation in the environment [16]. Food waxes are used as structuring matrices at micrometer scale due to their natural and hydrophobic origin, biodegradable profile, non-toxicity, low environmental impact, and low cost [14,17–19]. At the nanometer scale, it has been used silica nanoparticles [20], cellulose and derivatives of plant origin [15], and lysozyme [21], among others, as reinforcing materials.

Bacterial cellulose (BC) has a nanometric three-dimensional morphological structure in the form of fibers, with a width of 50 to 80 nm and a thickness of 3 to 8 nm. In addition, it has a high degree of crystallinity and purity compared to plant-derived cellulose, which makes it a relatively simpler, cheaper, and more ecological purification process [22]. However, it has a high concentration of hydroxyl groups, which makes it very hydrophilic and limits its application [23,24]. Although the functionalization of BC is poorly understood, studies have shown that the insertion of hydrophobic silicon molecules into the nanometric structure of BC increases its hydrophobicity, thus expanding its applicability [25]. This technique is called silanization. In this study, silicon dioxide (SiO₂) is used because it is considered a safe material and is already used in the food industry. Nevertheless, to the best of our knowledge, the functionalization of BC has so far not been considered in the literature.

In the present study, it is proposed for the first time to functionalize bacterial cellulose with SiO₂ nanoparticles and use them as a reinforcing material in the development of beeswax-based superhydrophobic coatings. The superhydrophobic, mechanical, thermal, and self-cleaning properties of the coatings were investigated. In addition, the application in food packaging was evaluated based on repellency tests for liquid foods with different viscosities.

2. Experimental section

2.1. Materials

The bacterial cellulose (BC) used in this study was obtained from a symbiotic consortium (SCOBY) donated by the Nutrition Laboratory of the Federal University of Ceará in Fortaleza/Ceará. The culture was grown in a controlled environment in B.O.D. Sucrose (refined sugar), *Camellia sinensis* (MR Moura-ME, AM, BRA), and beeswax were obtained from the local market in the city of Fortaleza/CE. Sodium hydroxide (NaOH), lactic acid, ethyl alcohol, and carboxymethylcellulose (CMC) were purchased from Vetec®/Sigma-Aldrich/Neon and food-grade silicon dioxide (SiO₂) from Adicel.

2.2. Production and purification of bacterial cellulose

The SCOBY membrane was fermented using *Camellia sinensis* (green tea) sweetened with sucrose, at concentrations of 2.5% (w/v) and 7.0% (w/v), respectively. To prepare fermentation medium, the mixture was first heated to 100 °C and left to stand for 10 minutes for the infusion of green tea. The extract was then filtered and, after reaching 40 °C, the pH was adjusted to between 4.0 and 4.2 with the fermentation broth of symbiotic consortium. SCOBY membranes were grown in B.O.D at 30°C for 10 days until they reached the desired size and thickness.

Purification of BC membranes followed the method by Pereira et. al. [26]. The BC was immersed in water at 100 °C for 1 h and in 2% w/v NaOH at 80 °C for 1 h. Both processes were performed at least twice. After purification, the membranes were washed in distilled water until the pH was approximately ≈ 7.0 .

2.3. Nano-fibrillation

BC was subjected to nano-fibrillation following the method developed by Andrade et. al. [27]. Membranes were cut into smaller sizes and disintegrated in a high-speed device (Robot coupe R502). The disintegrated mass was suspended in water at a concentration of 2% w/v and 0.1% w/v CMC was added to stabilize the suspension. Nano-fibrillation was performed in a colloidal mill (Meteor Rex Inox I-V-N) with recirculation for 10 minutes. The suspension of bacterial cellulose nanofibrils (BCn) was frozen in an ultrafreezer (SANYO, MDF-U33 V, Moriguchi, Japan) at -80 °C and then lyophilized (K105 Liotop) at a pressure of 1000–1200 μ Hg and a temperature of -100 to -30 °C for 48 h.

2.4. Optimization of the silanization process with SiO₂

To optimize the BCn hydrophobization process with SiO₂, a pH study of the suspensions was performed in the range of 3.5 to 7.5 before functionalization. The pH of the suspension was adjusted with a 2M lactic acid solution.

2.4.1. Silanization

Dissolution of 2% w/v SiO₂ in water was carried out under continuous stirring (450 rpm) for 1 hour. It was then added to the pH adjusted BCn suspension, in a 1:1 ratio. The mixture was left for 2 hours with vigorous stirring. Finally, BCn-SiO₂ was frozen and lyophilized.

2.5. Characterization of BCn and BCn-SiO₂

The functionalized (BCn/SiO₂) and the control (BCn) bacterial cellulose nanofibrils were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), in the spectral region of 400 to 4000 cm⁻¹, using the attenuated total reflectance (ATR) method. Thermogravimetry (TGA), with heating from 10 to 750 °C, under an oxygen atmosphere, with a gas flow of 50 mL.min⁻¹, heating rate of 10°C.min⁻¹. Scanning electron microscopy with field emission gun (FEG-SEM), mounted on stubs covered with a thin layer of gold in an Emitech K550 metal covering device, and analyzed in a SEM (Quanta FEG 450 FEI), under an accelerating voltage of 15 kV in different magnifications. X-ray diffraction (XRD), model Rigaku Ultima IV, at a power of 40 kV with 20 mA, α (Cu α) = 1.789 Å, angle of incidence (2 θ) varying from 5 to 50°, in continuous mode of 5 °C.min⁻¹. The Crystallinity Index (CI) was determined using Eq. 1:

$$CI (\%) = (\text{Crystalline area} / \text{Total area}) \times 100 \quad (1)$$

2.6. Experimental planning

A full factorial design (2²) was established to investigate the influence of some parameters on the composition of SH coatings under a variety of experimental conditions. The concentrations of beeswax (BW) and BCn were set as independent variables, and the analyzes of contact angle (CA) and slip angle (SA) were set as dependent variables, which were evaluated using response surface diagrams.

The experimental design was performed with eleven treatments, four factorial points, four axial points, and three replicates in the central point. The factorial levels are shown in Table 1 and were selected based on preliminary test results and literature review.

Table 1. Experimental conditions for the full factorial design (2²) with responses of the influence of BW and BCn on the composition of superhydrophobic coatings.

Treatments	Variables (%)	
	BW	BCn
1	1,6 (-1)	11,6 (-1)

2	4,4 (+1)	11,6 (-1)
3	1,6 (-1)	43,4 (+1)
4	4,4 (+1)	43,4 (+1)
5	1,0 (-1,41)	27,5 (0)
6	5,0 (+1,41)	27,5 (0)
7	3,0 (0)	5,0 (-1,41)
8	3,0 (0)	50,0 (+1,41)
9 (C)	3,0 (0)	27,5 (0)
10 (C)	3,0 (0)	27,5 (0)
11 (C)	3,0 (0)	27,5 (0)

2.7. Preparation of the coatings

The amounts of BW and BCn used in the coating formulations were selected according to Table 1. Three formulations were evaluated: 1) BW_{control}: consists of beeswax only; 2) BW/BCn: beeswax and bacterial cellulose nanofibrils; 3) BW/BCn-SiO₂: beeswax and bacterial cellulose nanofibrils functionalized with SiO₂.

The coatings were prepared following Zhao et. al. [19], with modifications. The BCn concentration with and without functionalization is related to the weight in grams of the food wax. Briefly, the materials were added in a round-bottom flask with heating at 80°C and constant stirring until the complete melting of the wax. Then, 100 mL of 95% absolute ethyl alcohol was added and, after heating for 5 minutes, the solution was subjected to ultrasonic treatment (Hielscher, model UP400S) at a nominal power of 400 W for 3 minutes. The qualitative evaluation of the coatings was performed by applying them by immersion on glass surfaces, followed by drying them in an oven without air circulation for 24 h at 60 °C. The same methodology was used for the BW/BCn and BW_{control} formulations except for the latter, which consisted of beeswax only.

2.8. Characterization of the coatings

The coatings were characterized by the previously described analyzes, such as Thermogravimetry (TGA), Scanning Electron Microscopy with Field Emission Cannon (MEV-FEG), and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). Atomic Force Microscopy (AFM) to evaluate the roughness patterns of the coated surfaces by mean square roughness (Rms) and projected surface area (Area).

2.8.1. Optical properties

The color of the coated surfaces was evaluated using the parameters L* (brightness), a* (green to red) and b* (blue to yellow) with a colorimeter (KONICA

MINOLTA, model CR-400). From these values, the total color difference (ΔE) between the coated sample and the white standard was calculated using the following Eq. 2:

$$\Delta E = \sqrt{(L_0^* - L^*)^2 + (a_0^* - a^*)^2 + (b_0^* - b^*)^2} \quad (2)$$

Where L_0^* , a_0^* , and b_0^* are the default white color parameters.

The whiteness index (WI) and the yellowness index (YI) were calculated using the following Eq. 3 and 4 according to ASTM E313-00 [28]:

$$WI = 100 - \sqrt{(100 - L^*)^2 + a^{*2} + b^{*2}} \quad (3)$$

$$YI = 142,86 \cdot b^{*2} / L^* \quad (4)$$

The opacity of the coated surfaces was evaluated using the methodology adopted by Paschoalick et. al. [29]. The opacity was calculated with the samples in the black standard (Y_b) and the opacity of each sample in the white standard (Y_w). The calculation was performed according to Eq. 5.

$$\text{Opacity} = (Y_b / Y_w) \times 100 \quad (5)$$

2.8.2. Toxicity test

The toxicity test of the coatings was based on the acute lethality methodology proposed by Miguel et. al. [30]. *Artemia salina* nauplii were exposed to three different coating concentrations (10, 100, and 1000 $\mu\text{g.mL}^{-1}$) for 48 hours. Two control groups were used: one exposed to artificial seawater only (negative control) and another exposed to 0.5 M potassium dichromate ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) (positive control). The experiment was performed in 24-well plates with triplicate assays for each concentration. Each well contained 10 newly hatched nauplii (instar II) and was stored at $24^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ with a photoperiod of 8 h in the dark and 16 h in the light. Nauplii were counted after 24 h and 48 h and carefully examined for morphological changes with an optical microscope (Primo Star-Zeiss)

2.8.3. Test methods

2.8.3.1. Contact Angle (CA)

Contact angles were measured according to the ASTM D5725-99 standard [31]. Using the Dataphysics Contact Angle System OCA, measurements were taken at room

temperature ($T = 25^{\circ}\text{C}$), where droplets of approximately 6 μL of distilled water were deposited on the coated surface. The results were obtained through the calculated average of the contact angle of 10 droplets in each specimen of the triplicate. The CA of different liquid feeds was measured to evaluate the low wettability performance of coatings in contact with matrices with differences in composition.

2.8.3.2. Slip Angle (SA)

The SA of the treatments was measured with a simple goniometer capable of measuring the degree of inclination of the samples that favors the rolling of the drop. Droplets of approximately 6 μL were deposited on the surfaces using a syringe.

2.8.3.3. Thermal stability

A method studied by Wang and Zhao [15] was used to evaluate the thermal stability of the samples. The surfaces were tested at 85°C for 30 minutes to evaluate their stability at high temperatures. For cold stability, the surfaces were stored in a freezer at a temperature of 5°C for 24 h. Measurements of the contact angle of the surfaces were made after each treatment.

2.8.3.4. Mechanical stability

To evaluate the mechanical stability of the coatings, two durability tests were performed. To test the resistance to abrasion, the coated surfaces were rubbed 10 times with n° 240 grit sandpaper under a weight of 200g and at 6 cm [21].

To evaluate the adhesion of the coatings, the methodology according to ASTM D3359-95 [32] was applied. First, the surfaces were scratched with a sharp object, then adhesive tapes were applied to the surface of the coatings and quickly removed at an angle closer to 180° . The adherence was performed 90 times. Contact angle measurements were taken at the end of each test.

2.8.3.5. Stability against pH fluctuations

The stability of pH fluctuation was evaluated based on the methodology used by Sahin et. al. [33]. The samples were immersed in water (neutral pH), acid solution ($\text{pH} = 1$), and alkaline solution ($\text{pH} = 13$), and then mechanically stirred at 50 rpm for 24 h. The samples were then dried at 60°C for 24 h and subjected to contact angle measurements.

2.8.3.6. Self-cleaning property

The self-cleaning ability of the coatings was determined according to the method of Shao et. al. [34]. Silica sand with particle size about 20-100 μm was deposited on the

coated glass slides, and then water droplets were deposited to rinse the surface of the silica sand.

2.9. Statistical analysis

Experimental data were analyzed using Statistica software version 12.0 (Statsoft, Inc., Tulsa, OK, USA). An analysis of variance (ANOVA) was created and the effect coefficients and regression for individual linear, quadratic, and interaction terms were determined. The significance of all parameters was statistically assessed using p-value, which a significance level of 5% (Tukey Test). The goodness-of-fit of the visualized model was expressed by the dependency coefficient (R^2), and its statistical significance was determined using the F test. The independent variables were optimized X_1 (beeswax), X_2 (BCn-SiO₂) for response dependent, Y_1 (contact angle), and Y_2 (slip angle).

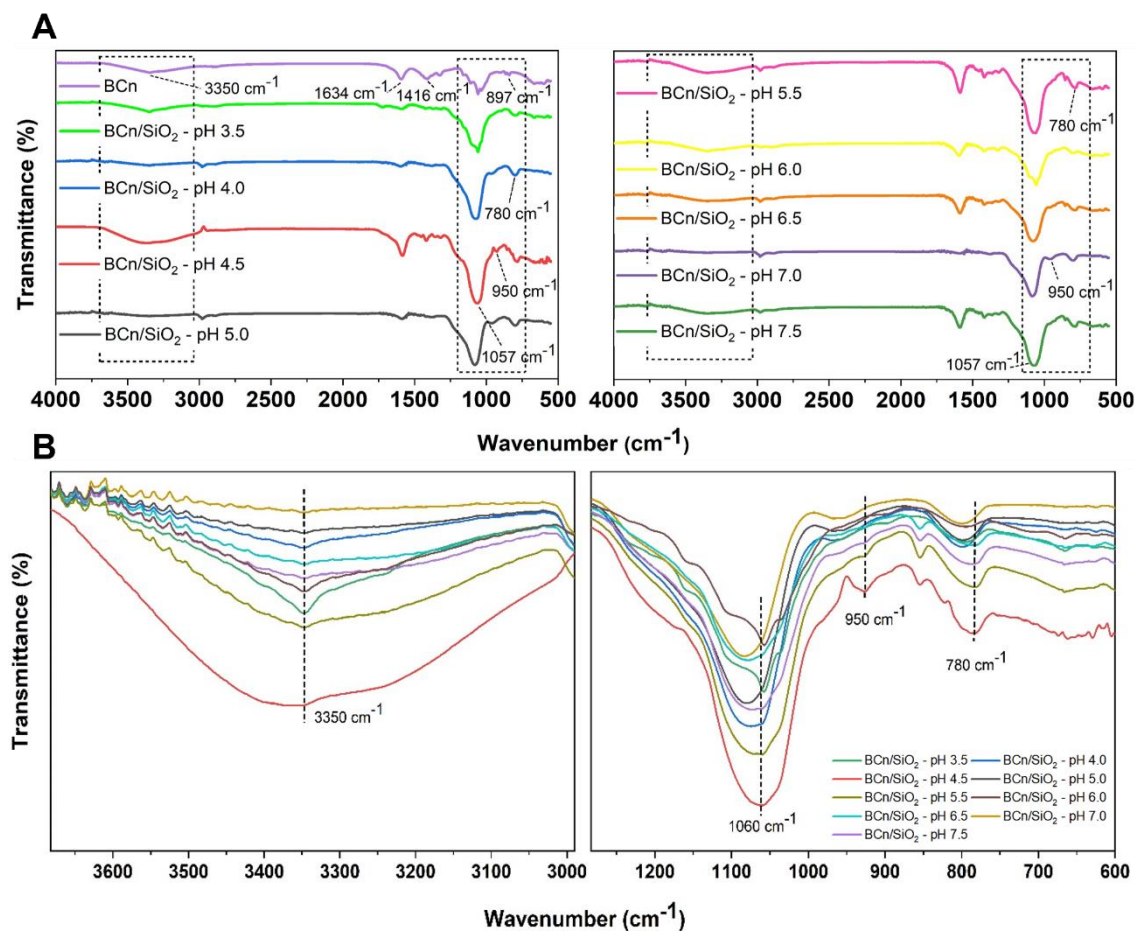
3. Results and discussion

3.1. Influence of pH variation on the silanization of bacterial nanofibrils with SiO₂.

The addition of components to the cellulose matrix and the medium used during the functionalization process may favor changes or the appearance of new bands in the FTIR spectra of the samples, indicating possible intermolecular interactions or chemical bonds between the components present. In order to evaluate how the hydrophobization by silanization of bacterial nanofibrils with SiO₂ occurred in a range of different pH values and which pH caused the strongest chemical interaction between the components, infrared spectra were obtained and compared with the spectra of the control nanofibrils, without modification (Fig. 1A).

The spectrum of the bacterial cellulose nanofibrils is evidenced by the characteristic absorption bands of this material and is shown in Fig. 1. The sharp band at 3350 cm⁻¹ (stretching of the -OH functional group present in cellulose macromolecules) indicates intra- and intermolecular hydrogen bonds, at 1634 cm⁻¹ (C-C stretching in combination with an adsorbed water molecule) is due to absorption of water at 1416 cm⁻¹ it is attributed to the conformation of the -CH₂OH group at C₆ in cellulose and represents the crystalline structure of cellulose and at 897 cm⁻¹ characteristic of β-D-glucoside, it shows the vibration of amorphous cellulose [35–37].

Fig. 1. FTIR spectra of BCn and BCn-SiO₂ under different pH's (A); Magnification of the wavelength spectra at 3350 cm⁻¹, 1060 cm⁻¹, 950 cm⁻¹ and 780 cm⁻¹ of the functionalized samples (B).



Differences between BCn/SiO₂ and BCn spectra are found in the labeled bands (Figure 1A). The hydrophobized samples show bands at 780 cm⁻¹ (Si—O—Si stretching, Si—C stretching and —CH₃ silane bending, out-of-plane deformation) at 950 cm⁻¹ (Si—OH stretching), at 1060 cm⁻¹ (Si—O—Si, silanol groups) and at 3350 cm⁻¹ (elongation of Si-OH groups) [38,39]. These are attributed to the covalent bonds between the hydroxyl groups and silane present in the bacterial cellulose, indicating the functionalization [40]. The band at 950 cm⁻¹ overlaps with the band at 897 cm⁻¹, characteristic of bacterial cellulose. The bands formed after functionalization consist of silane bonds demonstrating the efficiency of modification of bacterial cellulose nanofibrils.

Fig. 1B highlights the bands formed after the formation of chemical reactions between BCn and SiO₂. Comparing the spectra obtained by varying the pH during the

BCn modification process, it can be seen that pH 4.5 provides a more favorable environment for silanization with SiO₂, as there is greater intensity in all bands demonstrating hydrophobization. The ideal pH for the precipitation of silica as a colloid is close to 4.5. In this case, surface phenomena naturally occur, such as adsorption, which promotes the adhesion of fluid molecules to a surface through covalent bonds [41], which explains the more pronounced bands at this pH compared to the others.

3.2. Factorial design of experiments and regression models

The use of a factorial design is useful to investigate the main and interaction effects of the variables selected in an experimental design. This is necessary to study the interaction effects of the independent variables on the process outputs (dependent variables) [42]. The experimental design generated eleven experimental runs, with trials 9 to 11 corresponding to the replicates in the central point of the design (Table 1). The amount of beeswax and bacterial nanofibrils functionalized with SiO₂ significantly ($p < 0.05$) affected the contact angle values of the coatings (Table 2).

Table 2. Experimental design for superhydrophobic coatings with the respective variables (BW and BCn-SiO₂) and response values (CA and SA).

Runs	BW (%)	BCn-SiO ₂ (%)	CA (°)	SA (°)
1	1,6 (-1)	11,6 (-1)	101,0 ± 1,2 ^b	14,7 ± 0,6 ^d
2	4,4 (+1)	11,6 (-1)	143,6 ± 0,5 ^{de}	39,3 ± 1,2 ^c
3	1,6 (-1)	43,4 (+1)	111,3 ± 2,8 ^a	61,0 ± 1,0 ^b
4	4,4 (+1)	43,4 (+1)	148,7 ± 2,1 ^{cde}	6,0 ± 1,0 ^e
5	1,0 (-1,41)	27,5 (0)	98,5 ± 9,2 ^b	70,0 ± 1,0 ^a
6	5,0 (+1,41)	27,5 (0)	142,0 ± 1,9 ^e	16,0 ± 1,0 ^d
7	3,0 (0)	5,0 (-1,41)	99,2 ± 0,4 ^b	14,7 ± 0,6 ^d
8	3,0 (0)	50,0 (+1,41)	149,2 ± 2,2 ^{cde}	15,0 ± 1,0 ^d
9 (C)	3,0 (0)	27,5 (0)	150,3 ± 3,2 ^{cd}	5,7 ± 1,2 ^e
10 (C)	3,0 (0)	27,5 (0)	152,5 ± 2,2 ^c	5,0 ± 1,0 ^e
11 (C)	3,0 (0)	27,5 (0)	150,1 ± 0,6 ^{cde}	5,3 ± 0,6 ^e

The mean of four values with standard deviation, the same letter in the column indicates that there is no significant difference between the means by Tukey's test ($p < 0.05$).

The regression models for the contact angle and representation angle variables are presented by Eq. 6 and 7, and the analysis of variance (ANOVA) for the fitted models is shown in Tables 3 and 4. The results of the F test (F value) for the variables are significant and the results of the Tukey test also show the adequacy of the fitted models ($p < 0.05$). Moreover, the R² values were greater than 0.85, which makes the model progression more than valid.

$$CA = -7,94 + 55,53 * [BW] - 7,03 * [BW]^2 + 3,49 * [BCn-SiO_2] - 0,048 * [BCn-SiO_2]^2 - 0,047 * [BW] * [BCn] + 0 \quad (6)$$

$$SA = 59,22 - 42,65 * [BW] + 9,63 * [BW]^2 + 1,66 * [BCn-SiO_2] + 0,020 * [BCn-SiO_2]^2 - 0,89 * [BW] * [BCn-SiO_2] + 0 \quad (7)$$

Table 3 – Analysis of variance (ANOVA) for the CA response.

Source of Variation	Sum square	Degrees of freedom	Mean square	F value	R ²
Regression	4718,046	5	943,609	9,809	0,907
Error	480,994	5	96,199		
Total SS	5199,039	10			
F _{tabled} (95%)				F _{5,5} = 5,05	

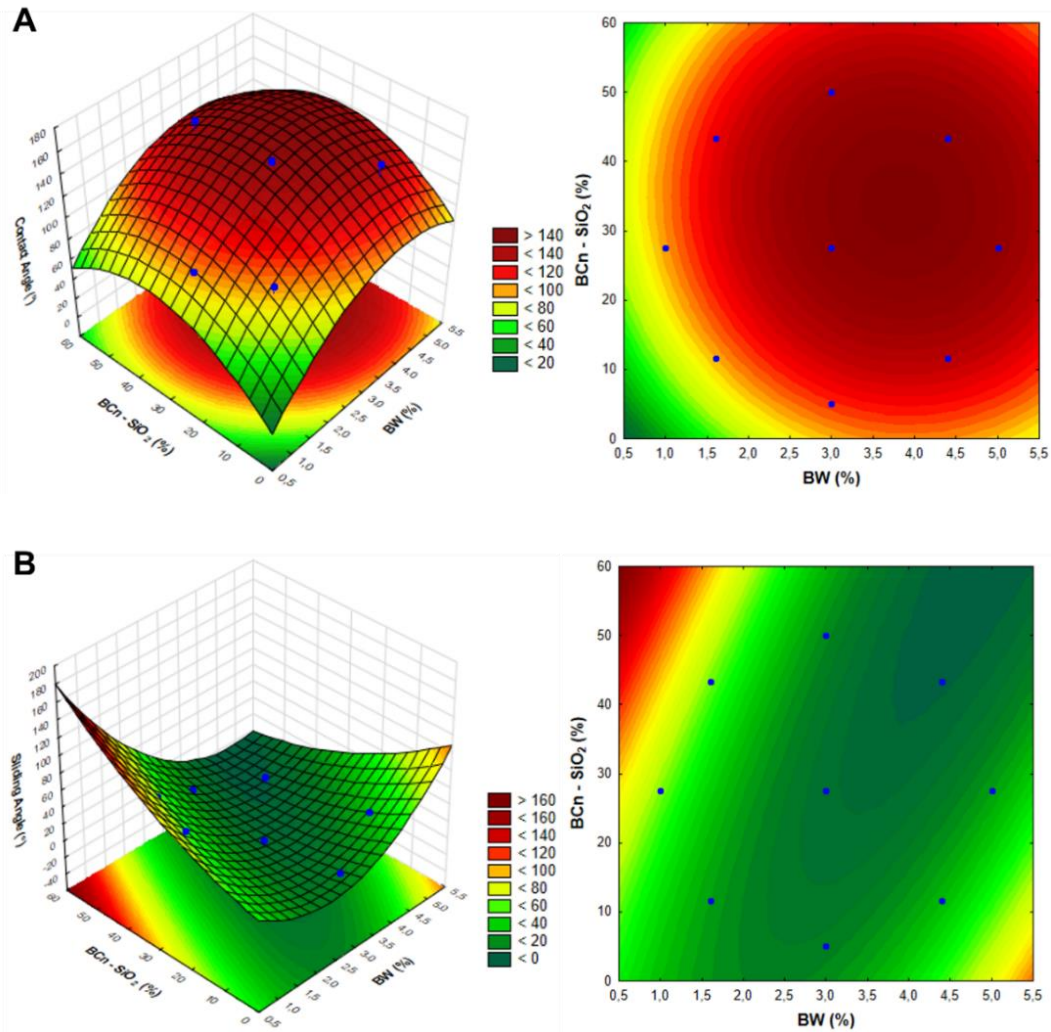
Table 4 – Analysis of variance (ANOVA) for the SA response.

Source of Variation	Sum square	Degrees of freedom	Mean square	F value	R ²
Regression	5112,684	5	1022,537	17,969	0,947
Error	284,528	5	56,906		
Total SS	5397,212	10			
F _{tabled} (95%)				F _{5,5} = 5,05	

The response surface analysis was performed to evaluate the interaction between the variables in the results obtained more effectively, as shown in Fig. 2.

From the response surfaces and contour curves shown (Fig. 2A), it is evident that the values of CA decrease with decreasing amounts of BW and BCn-SiO₂. Values above 150.0°, characteristic of superhydrophobic surfaces, occurred under conditions where the addition of BW and BCn-SiO₂ accounted for 3% and 27.5%, respectively, which included tests 9, 10, and 11, the central points. The experiments that contained lower BW values and, consequently, lower BCn-SiO₂ values showed the lowest CA values, suggesting that the independent variables of the experimental design directly influence the CA values of the surfaces.

Fig. 2. Effect of levels of beeswax (BW) and functionalized bacterial nanofibrils (BCn-SiO₂) on contact angle (A) and sliding angle (B).



As for the SA, it can be noted that the central points showed the lowest values, as well as test 4. According to Eq. 7, the amount of BW was the variable that could influence the slip angle of the treatments, and the value of this parameter increased with the increase or decrease of BW content.

When waxes are melted in organic solvents such as hexane, ethanol, or acetone and sprayed onto surfaces, they form a micron-/submicron- hydrophobic coating, as they are highly hydrophobic, as 95% of their carbon content is inner chain methylene [int-(CH₂)] [43]. However, they require roughness enhancers, such as nanoparticles (e.g., polysaccharide nanofibers/nanowhiskers, metal oxide nanoparticles, and metal ions), to form coatings with superhydrophobic properties [15,44]. In this case, experiments using lower amounts of BW were only sufficient to form hydrophobic surfaces, with angles close to 90°C, confirming that the structures did not have roughness at the

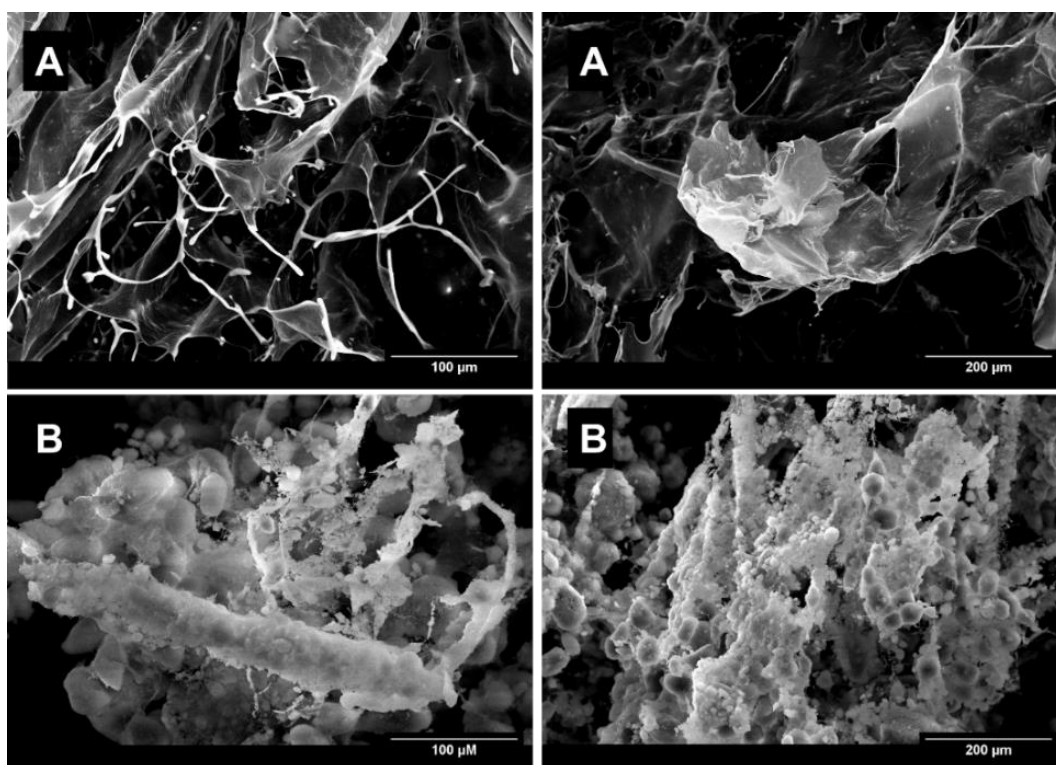
micro/nanoscale. Furthermore, BCn-SiO₂ was the key factor for increasing the roughness of the material in these tests. Although its concentration is related to the total amount of wax added, it can be seen that the same amount of wax was added in tests 1 and 3, but there was a difference in the amounts of functionalized bacterial nanofibrils. In experiment 3, 43.4% of BCn-SiO₂ was applied about 1.6% of BW, which increased the contact angle by about 10° compared to the value in experiment 1 with 11.6% of BCn-SiO₂ and 1.6% BW.

3.3. Characterization of functionalized bacterial cellulose

3.3.1. Scanning Electron Microscopy (SEM)

BCn morphology was characterized by SEM (Fig. 3). From the images we can observe the difference between the native BC nanofibrils and the functionalized BC nanofibrils.

Fig. 3. SEM images of BCn (A) and BCn-SiO₂ (B), at two magnifications.



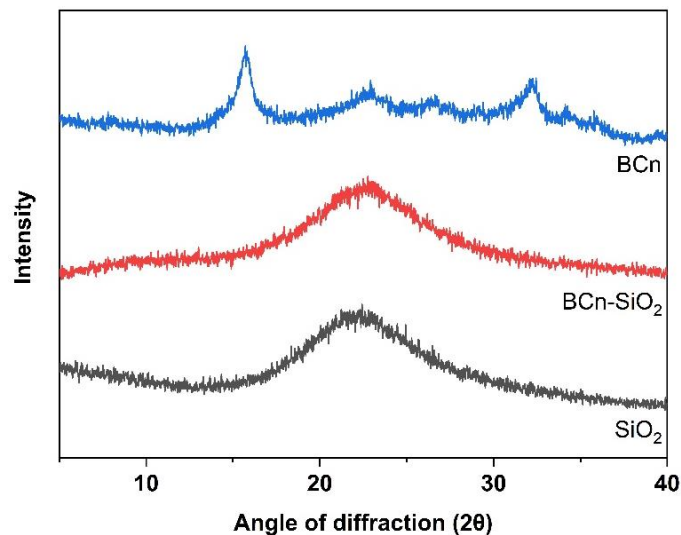
Pure BC nanofibrils exhibit a typical web-like three-dimensional fibril network structure, with fiber diameter on the order of nanometers and length on the order of micrometers, as shown by Chiaoprakobkij et. al. [45] (Fig. 5A). The SEM images of the functionalized nanofibrils (Fig. 5B) clearly show the incorporation of SiO₂ nanoparticles into irregular aggregates, thus demonstrating the formation of a new material with

modified external surfaces, which is crucial for constructing robust superhydrophobic materials. Furthermore, individual fibers could not be distinguished due to a strong reaction with silicon. Gu et. al. [46] designed a superhydrophobic polyurethane membrane grafted with hydrophobic silica particles and it observed that the particles clustered around the fibrous surface of the membrane.

3.3.2. X-ray diffraction (XRD)

The mechanical properties of BC are directly affected by the crystallinity of the material [47]. From XRD analysis and calculation of crystallinity values, it was determined how the modifications used affected these results. The X-ray diffraction patterns of nanofibrils before and after functionalization and SiO₂ are shown in Fig. 4. It is shown that the observed characteristic diffraction peaks of BCn at 2 θ of 15.7° and 32.2°, disappeared after functionalization [39,48]. The only diffraction peak found in BCn-SiO₂ was 22.5°, which was intensified by the SiO₂ grafted and adhered to the entire surface of the nanofibrils, a peak also found in the food-grade SiO₂ used in this study. The 2 θ diffraction peaks at 15.7°, 22.5° and 32.2°, attributed to crystallographic planes of 101 (amorphous region), 200 (crystalline region) and 004 (crystalline region), respectively, indicate the presence of type Ia (triclinic) cellulose predominant in bacterial cellulose [47,49].

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of BCn, BCn-SiO₂ and silicon dioxide.



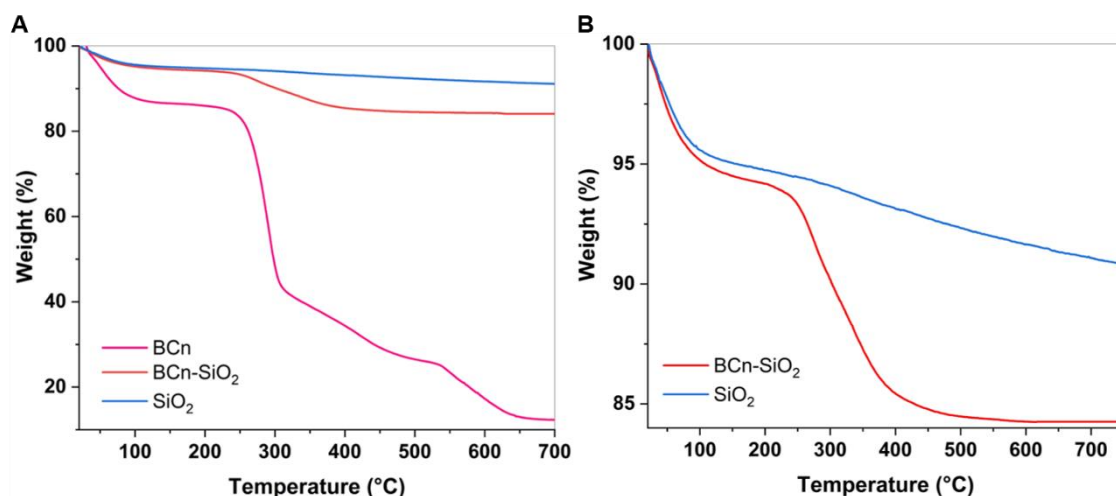
The crystallinity of bacterial cellulose nanofibrils was calculated to be 65%, which as expected, decreased to 45%. Silicon is less crystalline than BCn, with a crystallinity of 53%, which helps reduce the crystalline area of the functionalized material. Trimethylmethoxysilane (MTMS), a material similar to silicon, caused the same effect on

the crystallinity of bacterial cellulose when applied to design adsorbent aerogels for oil and organic solvents [50].

3.3.3. Thermogravimetric analysis (TGA)

The thermal stability of BCn, BCn-SiO₂ and SiO₂ was investigated by thermogravimetric analysis (TGA) (Fig. 5).

Fig. 5. BCn, BCn-SiO₂ and SiO₂ TGA curves (A) and enlarged BCn-SiO₂ and SiO₂ TGA curves (B).



BCn and BCn-SiO₂ showed similar degradation profiles, with three thermal mass loss events. The first event is related to the desorption of residual water and the evaporation of water molecules from the materials. The difference between mass losses between BCn and BCn-SiO₂ is attributed to the lower hydrophilicity of the material after functionalization, which leads to a lower moisture content in BCn-SiO₂. The second event refers to the degradation of bacterial cellulose and is associated with greater loss of cellulosic material, corresponding to dehydration, depolymerization and decomposition reactions [51]. The T_{onset} temperature represents the temperature of greatest mass loss, therefore, the T_{onset} for BCn and BCn-SiO₂ is 250°C and 245°C, respectively (Table 5). This may have occurred due to the greater crystallinity of bacterial cellulose [52]. And the latter refers to the decomposition of inorganic material.

It can be observed that SiO₂ decomposes little in this temperature range, with only a single degradation event, the same observed by [53]. In general, the mass loss, even though it is not very expressive, may be related to the reduction of silanol groups and due to the carbonization of volatile materials [54].

Table 5. Thermogravimetry data for BCn, BCn-SiO₂ and SiO₂

Trataments	T _{onset} (°C)	1st event		2st event		3st event	Residual mass (%)
		Temp. (°C)*	L.W (%)*	Temp. (°C)*	L.W (%)*	Temp. (°C)*	
BCn	250	30	12,56	250	57,74	535	12,27
BCn- SiO ₂	245	20	6,42	245	9,10	488	84,25
SiO ₂	322	20	4,46	322	1,01	-	90,87

From the residual mass of the samples, it can be concluded that SiO₂ and functionalized BCn are more thermally stable than BCn, since it presented the lowest residual mass among the treatments. The increase in the thermal stability of BCn-SiO₂ was due to the silicon nanoparticles agglomerated on the surfaces of the nanofibrils, which reduced the thermal degradation of the material.

3.4. Characterization of beeswax coatings and bacterial cellulose nanofibrils

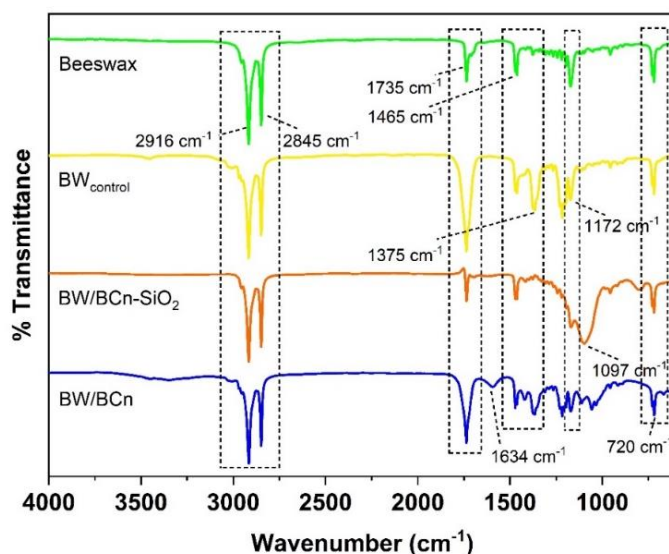
3.4.1. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

Beeswax represents a complex organic mixture of numerous compounds [55]. However, only those that are more dominant are observed in a typical infrared spectrum of pure beeswax, with the bands referring to hydrocarbons, esters and free fatty acids being analyzed [56]. Together with beeswax, the spectra of BW_{control}, BW/BCn-SiO₂ and BW/BCn coatings are compared (Fig. 6).

In all analyzed spectra, characteristic beeswax bands are signaled, being 2916 cm⁻¹ (asymmetric stretching), 2845 cm⁻¹ (symmetric stretching), folding at 1465 cm⁻¹ and the long chain band at 720 cm⁻¹, the bands referring to CH₂ (methylene group) [55,57], 1735 cm⁻¹ (C=O stretching), 1375 cm⁻¹ (symmetrical folding of CH₃) and 1172 cm⁻¹ (C–O–C stretching) [56,58,59].

The main spectral differences between beeswax and the BW/BCn-SiO₂ and BW/BCn coatings are the vibration of the Si-O-Si bond at 1090 cm⁻¹ after silicon functionalization and at 1634 cm⁻¹, which corresponds to the presence of trapped moisture, characteristic of the hydrophilicity of bacterial cellulose, respectively [36,38]. This explains that the interaction between beeswax and BCn, with or without functionalization, only occurs physically, implying the absence of new chemical bonds [57].

Fig. 6. FTIR spectra of beeswax and BW_{control}, BW/BCn-SiO₂ and BW/BCn coatings.



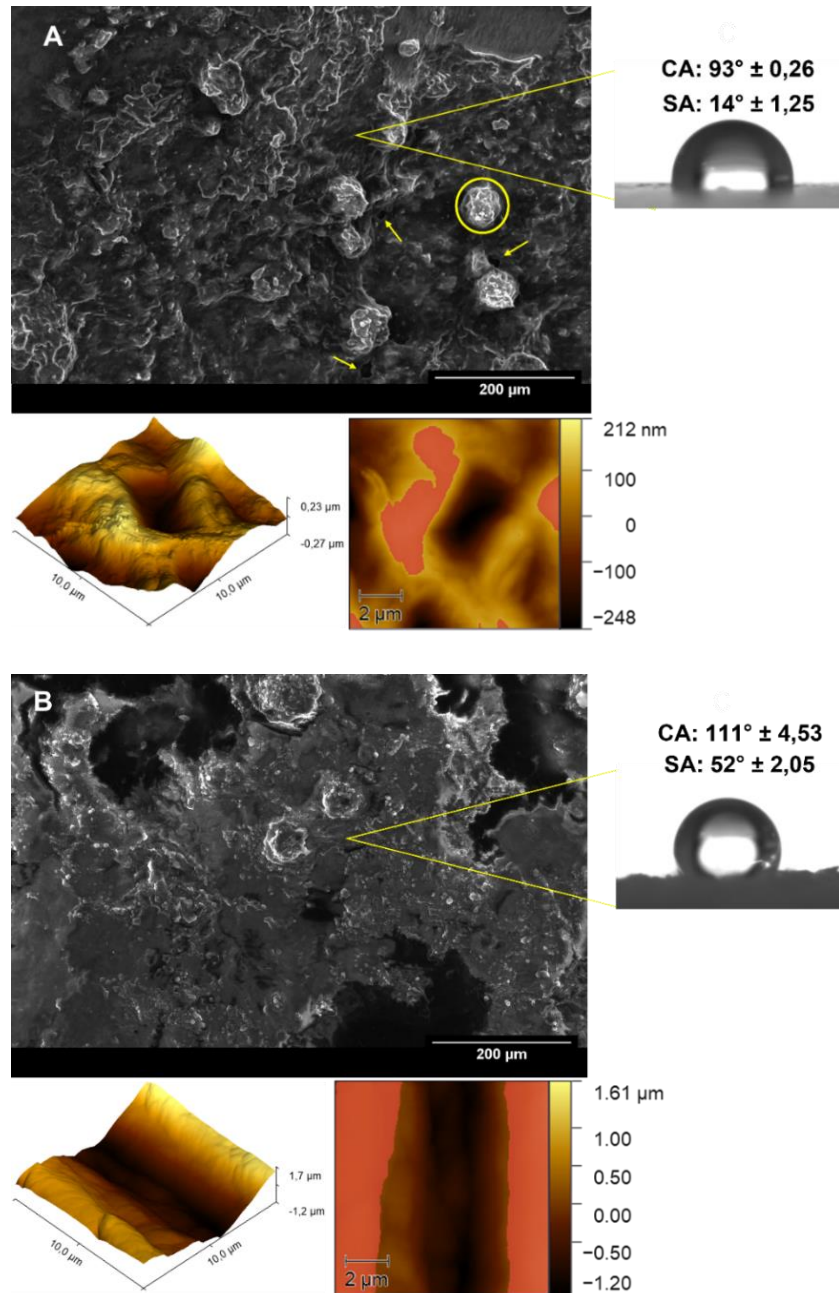
3.4.2. Morphology and wettability of surfaces

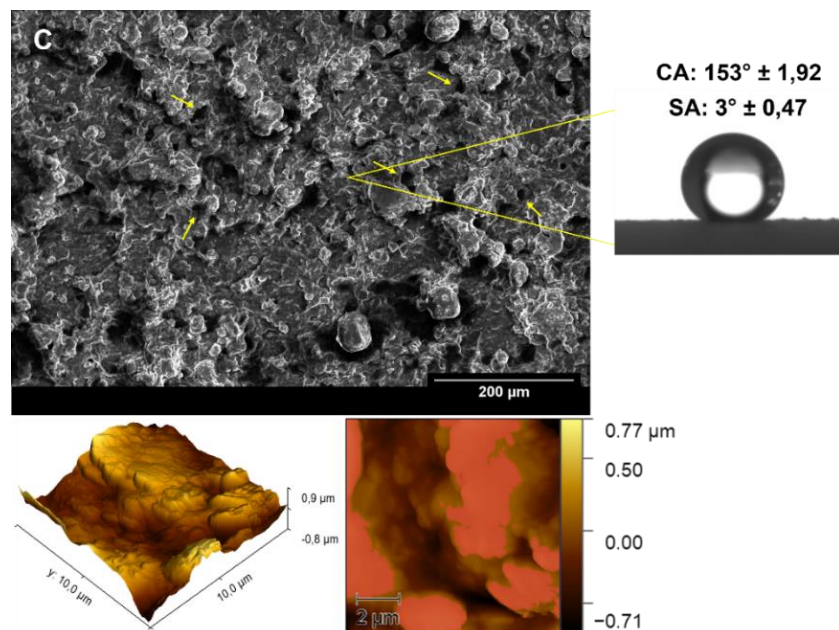
The influence of bacterial cellulose nanofibrils, with or without functionalization, on increasing the hydrophobicity of beeswax coatings is studied from SEM morphology and 3D images of the topography of coatings applied on glass substrates (Fig. 7). The evaluated coatings presented textures in micro and nanometric length scales, resembling a lotus leaf. The BW_{control} SEM image (Fig. 7A) allows observing the typical structure of beeswax, characterized as a scaly surface and with wax crystals as waxy protuberances of irregular sizes and with shapes similar to flowers and petals (identified in yellow), which was also evidenced in the previous literature [60,61]. The layer of beeswax coatings applied over the glass provides RMS of 91.5 nm, configured on a hierarchical level, with microscale structures originating from the wax crystals and on a submicrometer scale formed by the scales that form a wrinkled surface [15]. However, not enough to acquire the property of superhydrophobicity.

The BW/BCn coating presented a surface with agglomerates of bacterial cellulose nanofibrils on a nanometric scale, however, the distribution is not uniform, presenting areas with smooth surfaces and without the presence of wrinkling. This can be observed by the roughness of the topography in 3D (Fig. 7B). The hydrophilic nanofibrils did not interact with the nonpolar beeswax molecules and formed a heterogeneous coating that, when applied to the glass surface and subsequently dried, it was possible to observe the overlapping of the layers, making the surface non-uniform. This behavior was determinant to present a higher roughness value for this treatment. This behavior can also

be observed in the 2D image, where the areas in red indicate peaks that have sizes greater than 100nm. The highest areas of the BW/BCn roughness are formed in the vast majority of nanofibril clusters, which guarantees an RMS roughness of 907.1 nm, while the valleys are composed of beeswax that has heights in nanometers, proved by the image 2D from BW_{control}. This organization favored a hydrophobic CA but with high SA.

Figure 7 – SEM images, 2D and 3D topographies, and CA with water of the surfaces of the BW_{control} (A), BW/BCn (B), and BW/BCn-SiO₂ (C) coatings.





The micrograph of the BW/BCn-SiO₂ coating (Fig. 7C) shows a highly porous, wrinkled structure, containing the union of wax crystals and agglomerates of bacterial cellulose nanofibrils and SiO₂ with different shapes and sizes. The surface, although heterogeneous, presents uniformity in relation to its conformation, with rough peaks and valleys on a micro/nanometric scale sufficient to ensure the superhydrophobicity of the surface. Mean square roughness was equal to 212.1 nm. Therefore, the water repellency of the coating is due to the rough surface generated in the hierarchical structure of the composite material [62].

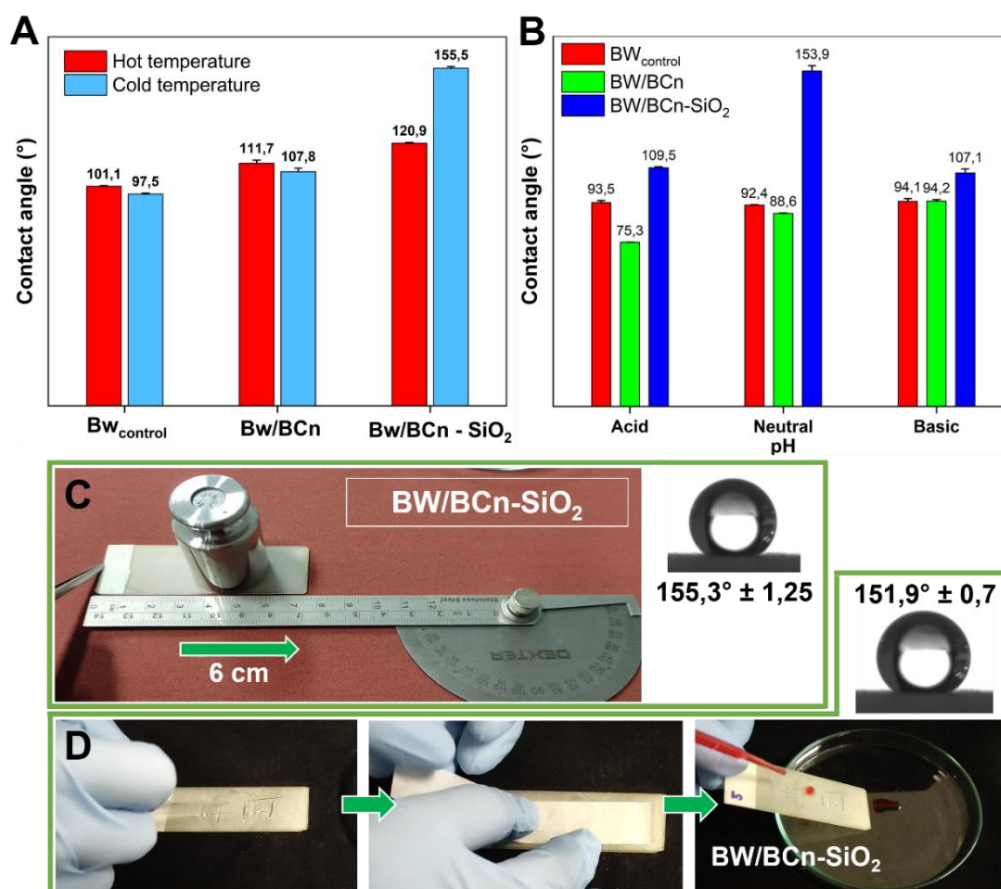
The coatings are prepared using ethanol emulsions at temperatures above the melting temperature of beeswax (60°C). When applied to surfaces, they form a viscous layer composed of solid materials and ethanol. During solvent evaporation, the coating drying step, air bubbles are formed inside the wax particles that burst and cause small gaps in the coating layer. In the BW_{control} and BW/BCn-SiO₂ coatings, it is possible to clearly see the presence of these cracks (signaled by the arrows), they are responsible for the apparent porosity of the surface.

3.4.3. Durability of coatings

When applied to food packaging, superhydrophobic surfaces need to maintain long-term stability even after processing, transport, and storage. Therefore, it is essential to evaluate its practical application through mechanical wear, temperature changes, and extreme environments [63]. The study done at high and low temperatures showed that the coating remains superhydrophobic when stored at 5°C, indicating excellent stability at

low temperatures (Fig. 8A). However, when exposed to 85°C, it showed a drop in hydrophobicity, this may have been generated by the disruption of the structure on the surface due to the melting of the wax particles, since a temperature higher than the melting temperature of beeswax was used. Therefore, the coatings presented are indicated for food stored with refrigeration or just at room temperature, due to their instability when exposed to high temperatures. For the other coatings, similar behavior is seen for both temperatures. Wang and Zhao obtained the same result for thermal stability using beeswax and candelilla wax [15]. Furthermore, even after the application of zein/pectin backing layers and precipitated calcium carbonate, the coatings still showed instability under high temperatures.

Fig. 8. BW_{control}, BW/BCn and BW/BCn-SiO₂ contact angle after contact with high temperature (85°C) and low temperature (5°C) (A); after 24 hours in contact with pH 1 (acid), pH 6.2 (neutral) and pH 13 (basic) (B); after abrasion test with sandpaper (C) and peeling and adhesion test with adhesive tape (D).



Coatings containing bacterial cellulose showed a decrease in hydrophobicity when exposed to extremely acidic and basic pH conditions (Fig. 8B). For BW/BCn, in a neutral medium, the surface became hydrophilic. The main characteristic of bacterial cellulose is its high water absorption [64], this may have occurred during immersion in water for 24 hours and, consequently, causing the loss of hydrophobicity of the material. The superhydrophobic BW/BCn-SiO₂ coating was the only one to remain stable at neutral pH, however, it presented instability to other media. In this way, as shown in Fig. 8B, the BW_{control} shows the stability of hydrophobicity in different environments.

The mechanical tests were applied only to the coating that presents superhydrophobicity, BW/BCn-SiO₂. The coating showed high mechanical stability, maintaining its hierarchical structure even after ten cycles of abrasion with sandpaper under a weight of 200g (Fig. 8C and Video S1) and scratches on the surface with the tip of the glass slide followed by successive cycles of removal of adhesive tape (Fig. 8D and Video S1). Yang et. al. and Li et al. al. designed superhydrophobic surfaces using cellulose and lysozyme, respectively, which also withstood constant abrasive cycles [21,63].

3.4.4. Toxicity tests with *Artemia salina* nauplii

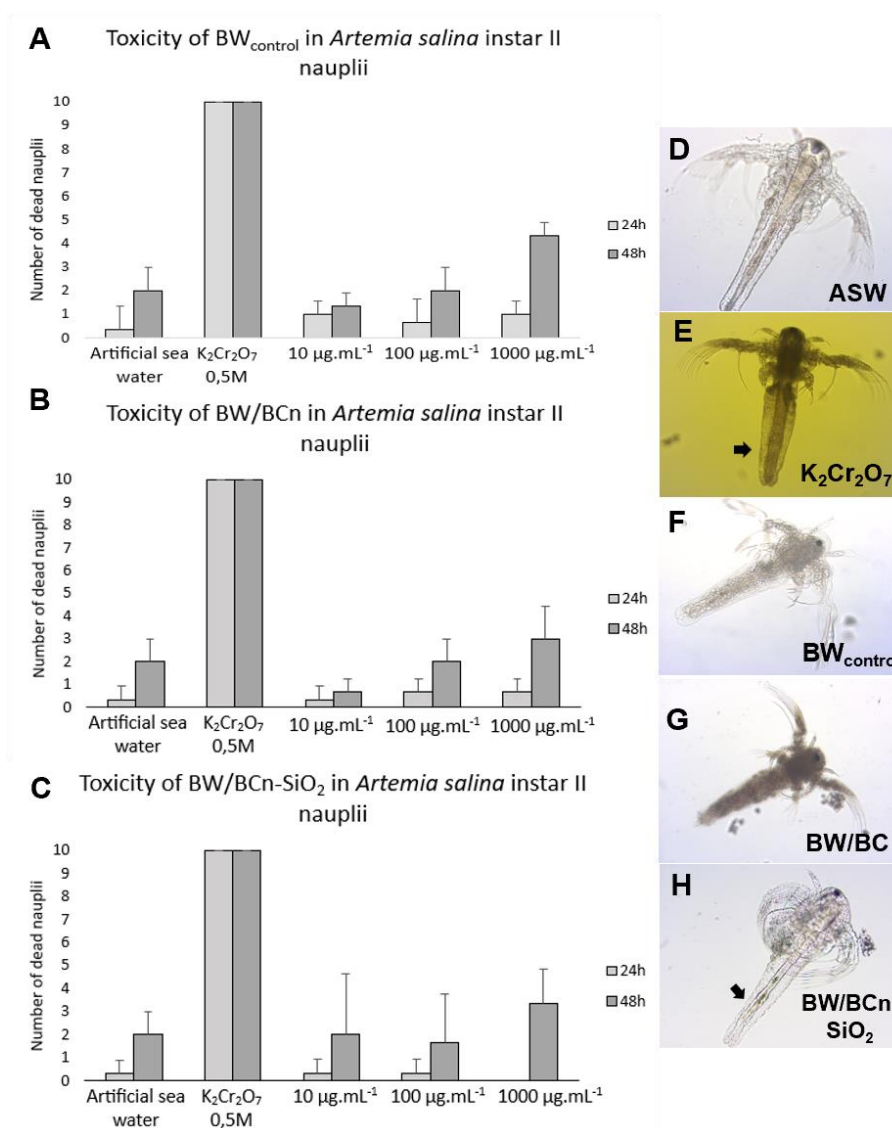
Artemia spp. is an aquatic invertebrate widely used in toxicological studies. In addition to high levels of reliability, they are animals with excellent adaptation to different test conditions, with quick responses, low maintenance cost, short life cycle, and high reproduction rate [30,65]. In the vast majority of studies, priority is given to the use of instar II nauplii, as the levels of precision are greater since the development of the nauplii is already complete, and it is possible to incorporate toxic substances through the digestive tract [66,67].

Artificial sea water caused few deaths in nauplii exposed for 24h (3%) and 48h (20%) compared to animals exposed to dichromate that had 100% of lethality within 24h of the experiment (Fig.9A). BW_{control} had its lowest mortality in nauplii exposed to 10 µg.mL⁻¹ for 24h and its highest mortality in animals exposed to 1000 µg.mL⁻¹ for 48h (43%) (Fig. 9A). The same was observed for BW/BCn which exhibited lower and higher mortality in the same experimental conditions with 3% and 30% of death, respectively (Fig. 9B). BW/BCn-SiO₂ followed the same pattern with 3% mortality in 24h of exposure to 10 and 33% of deaths in nauplii exposed to 1000 µg.mL⁻¹ for 48h (Fig. 9C).

The morphology of nauplii exposed to artificial sea water remained unchanged, with a translucent body and preserved anatomical structures. The gut was partially filled

and homogeneous (Fig. 9D). In contrast, the nauplii exposed to dichromate had an opaque body and a larger gut than the control (Fig.9E). Animals exposed to BW showed a less translucent body than those exposed to artificial sea water. The intestine was dilated. It was not possible to observe particles on the surface (Fig. 9F).

Fig. 9. Number of deaths of *A. salina* nauplii exposed to artificial seawater (ASW), potassium dichromate ($K_2Cr_2O_7$), and $BW_{control}$ (A), BW/BCn (B) and $BW/BCn-SiO_2$ (C) in 24 and 48h in different concentrations (10, 100 and 1000 $\mu g.mL^{-1}$). Light microscopy of *A. salina* after 48 hours of exposure to ASW (D), $K_2Cr_2O_7$ (E), $BW_{control}$ (F), BW/BCn (G) and $BW/BCn-SiO_2$ (H), at a concentration of 1000 $\mu g.mL^{-1}$.



Nauplii exposed to BW/BCn were opaquer than the control and apparently with particles deposited on the surface and on the locomotion structures (Fig. 9G). This fact

may explain the high mortality in 1000 $\mu\text{g.mL}^{-1}$. Possibly the toxicity mechanism of this sample is due to the impediment of swimming and not to causing cell damage, as exposed previously [68].

BW/BCn-SiO₂ samples were not deposited on the nauplii surface. Accumulation of particles in the intestine and structural modification was observed. In this case, possibly the death of the individuals was caused by the impediment of transit through the digestive tract (Fig. 9H). This process was previously described [69]. Nauplii morphology was evaluated only in the highest concentration of each sample.

The vast majority of Most studies that address superhydrophobic coatings use in vitro cytotoxicity tests with mouse fibroblast cells. In general, Li et. al. confirmed the non-toxicity of the superhydrophobic coating based on carnauba wax and lysozyme extracted from egg shellsegshells [21]. Likewise, Wang et. al. [70] studied the liquid repellency of carnauba wax and beeswax derivatives and confirmed by cytotoxicity tests that the waxes are not toxic to fibroblastic cells. Zhang et. al. [71] evaluated the modification of beeswax with coffee lignin and did not identify toxic levels.

3.4.5. *Optical properties of coatings*

Regarding color, form, and accessibility to the inside product, the packaging has a significant impact on how a consumer perceives a particular item [72]. The color and opacity parameters of the packaging are influenced by the chemical composition or molecular weight and morphology of the compounding material. Table 6 displays the effects of beeswax and bacterial cellulose nanofibrils on the color and opacity parameters of the coatings with and without functionalization. The layer formed by solubilizing beeswax in ethanol was completely transparent. However, because of the disparity in refractive indices between the air and the confronted surface, dispersion and reflection occurred at these interfaces, leading to numerical values in the BW_{control} color parameters an illusion of whiter [73]. Note that there is an increase in ΔE in relation to the white pattern when BCn-SiO₂ is present, with the lowest value found for ΔE in the treatment that contains only BW. Such values are corroborated with the WI and YI, where the BW/BCn-SiO₂ exhibits the lowest and highest value, respectively. In general, it can be suggested that functionalization with SiO₂ slightly added color to the coatings, with yellow nuances. Superhydrophobic PMDS and SiO₂ coatings were used as protectants on wood surfaces and exhibited different results from this study. There was a greater

difference between the controlled surface and that coated with fully transparent superhydrophobic coating [74].

Table 6. Color parameters (ΔE), whiteness index, yellowness index and opacity of surfaces coated with BW_{control}, BW/BCn and BW/BCn-SiO₂.

Treatments	ΔE	Whiteness index	Yellowness index	Opacity
BW _{control}	$8,85 \pm 1,30^c$	$86,32 \pm 1,28^a$	$6,61 \pm 0,36^a$	$0,15 \pm 0,02^c$
BW/BCn	$12,55 \pm 0,33^b$	$82,53 \pm 0,38^b$	$15,57 \pm 0,88^b$	$0,91 \pm 0,01^a$
BW/BCn-SiO ₂	$15,63 \pm 0,64^a$	$79,38 \pm 0,64^c$	$17,24 \pm 0,80^b$	$0,61 \pm 0,01^b$

The mean of four values with standard deviation, the same letter in the column indicates that there is no significant difference between the means by Tukey's test ($p < 0.05$).

In the field of superhydrophobicity, there are many challenges and problems related to the development of transparent and repellent surfaces. A surface that is rougher tends to have less transparency. Coating surfaces with roughness of less than 100 nm can be more transparent [4,75]. The results presented for opacity show exactly that, the greater the roughness of the material, the lower the transparency of the coating layer on the glass. Thus, it is possible to state that bacterial cellulose nanofibrils are responsible for the opacity of materials since wax coatings in general form transparent or translucent layers. In this case, the highest opacity was obtained in the BW/BCn treatment, which presents higher levels of roughness, resulting from the low dispersion of bacterial cellulose nanofibrils in the coating.

3.4.6. Superhydrophobicity in water and food and self-cleaning ability

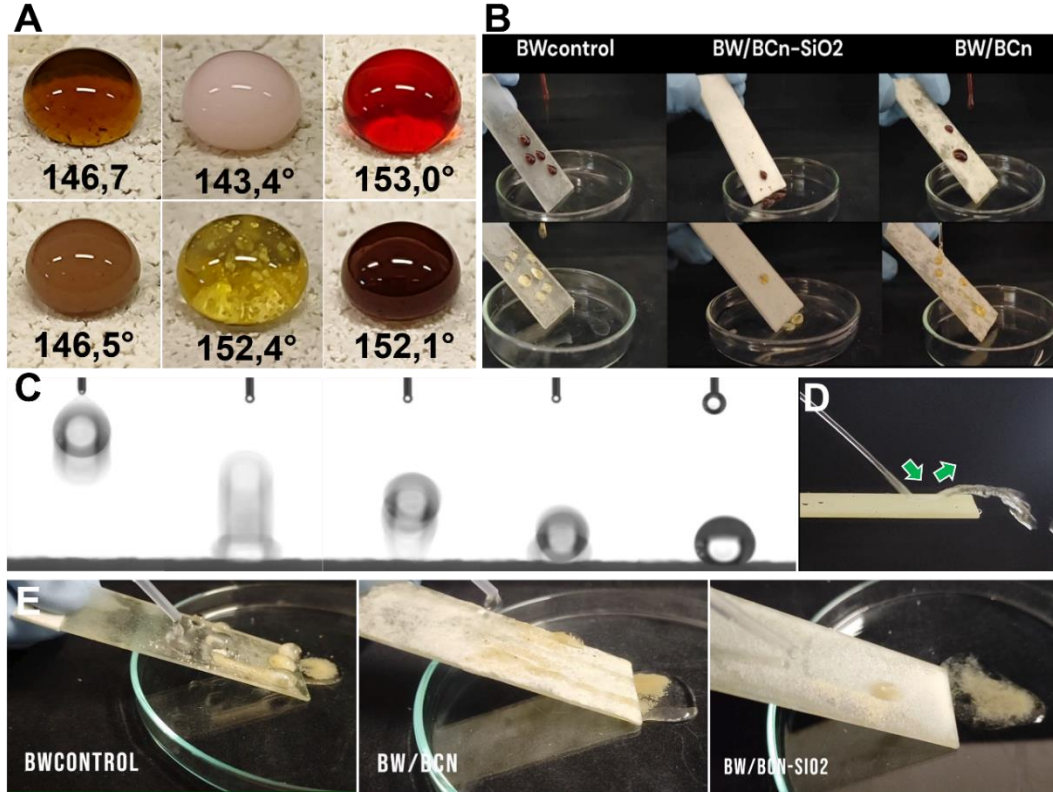
Adhesion of liquid foods to packages is considered one of the main causes of domestic food waste, especially those with high viscosity and which cannot drain completely, being discarded in the trash along with the container [76]. Because it is a material composed only of food-grade products and based on the toxicity results already presented, the studied coating that showed superhydrophobicity (BW/BCn-SiO₂) can be applied in food packaging. The property of repellence to different food liquids that are consumed daily was studied. According to fig. 10A, all food droplets applied under the surface have a spherical shape, including coffee, yogurt, colored water, chocolate milk, honey, and chocolate coating, regardless of their composition or viscosity [19]. However, in addition to water, only foods with higher viscosity had angles greater than 150°, such as honey and chocolate coating. Coffee, yogurt, and chocolate milk are food liquids based on a water and fat emulsion with content such as fatty acids and emulsifiers that can

impact their wettability on the studied surface [77]. Although the yogurt presented an angle equal to 143.4° , this food was drained with the coated glass slide slightly tilted, and, in fact, it drained over the surface (Video S2). A comparison was made between the three coatings studied, unquestionably, the honey and the chocolate coating roll easily in the BW/BCn-SiO₂ coating, unlike the other coatings, which do not favor food sliding and when it happens, they leave traces along their path (Fig. 10B and Video S2). The results show that the superhydrophobic coating is capable of repelling not only Newtonian liquids but also non-Newtonian liquids with high compositional complexity [61].

When in contact with the surface of the film, the water droplets are supported on air pockets that are trapped in the rough valleys. This reduces the contact area between the water droplets and the coating surface, resulting in a surface with low wettability [78]. As a result, drops tend to roll off easily. This phenomenon indicates that the coating, after being applied, presents a roughness that fits the Cassie-Baxter model [19]. The trajectory of the drop on the surface demonstrates the superhydrophobic effect of BW/BCn-SiO₂ in this model. The fig. 10C (Video S3) displays image sequences of droplets impacting the superhydrophobic surface and displaying four stages: falling, deforming, scattering, and bouncing. This was also observed by Dong et. al. by developing a colorimetric film with superhydrophobicity inspired by the Canna leaf [78]. The jumping movement resulted from the surface energy released in the coalescence of the drop, which creates a force against the surface and drives the drop to jump perpendicularly, indicating that the superhydrophobic surface has high water resistance [79]. As a result, a jet of water can bounce off the coating without leaving a trace (Fig. 10D)(Video S4).

Surfaces with low wettability have a mechanism to remove aggregated particles, i.e., low adhesion between the particles and the surface, which is referred to as self-cleaning property [79]. The self-cleaning ability of the BW/BCn-SiO₂ coating was tested in contrast to the behavior of the other coatings (Fig. 10E and Video S5). The water jet touches the surface in the form of a droplet, and due to the high water repellency, the droplets slide off easily, taking the deposited sand particles with them. The surface is as clean as before the sand was sprayed on and remains completely dry. With BW_{control} it can be observed that the drops slowly take the particles with them, but the surface is still dirty. The BW/BCn is completely wetted by the water jet and the sand particles remain adhered to the surface.

Fig. 10. Drops of different foods such as coffee, yogurt, colored water, chocolate milk, honey, and chocolate coating and their respective angles of contact with the coatings (A); Food drops sliding under the surface of the BW/BCn-SiO₂ (B); Droplet behavior when touching the surface of BW/BCn-SiO₂ (C); Jet of water bouncing off the BW/BCn-SiO₂ coating (D); Self-cleaning capacity of coatings (E).



4. Conclusions

To improve the compatibility of cellulose materials with non-polar compounds, a new technique to functionalize bacterial cellulose nanofibrils with SiO₂ was presented in this study. SEM images and chemical clusters displayed in FTIR show a composite material different from bacterial cellulose, with clustering of silicon nanoparticles on the surface of the fibers. Additionally, the functionalized material was incorporated into beeswax to produce a superhydrophobic coating. The SiO₂ nanofibrils/nanoparticles were responsible for conferring a nanometric structure to the surface, resulting in a material with CA of 153° and SA of 3°, with high opacity due to the roughness formed, with water repellent property even after mechanical tests (abrasion with sandpaper, scraping and adhesion with adhesive tape) and temperatures of up to 5°, capable of repelling high viscosity liquid foods such as yoghurt, honey and chocolate icing.

Furthermore, the coating exhibited self-cleaning properties, which potentially improved the functional performance of the surface. Therefore, the coating developed in this study has potential for application in packaging for foods that are difficult to drain and that can be stored at a temperature of 25° to 5°C.

Acknowledgements

The main author is grateful for the financial support provided by CAPES. This work was funded by CNPq/MCTI/FNDCT Universal (404638/2021-0) and FUNCAP (MLC-00191-00087.01.00/22). The authors would like to thank Central Analytica-UFC/CT-INFRA/MCTI-SISANO/Pró-Equipamentos CAPES for their support.

References

- [1] Y. Liu, H. Gu, Y. Jia, J. Liu, H. Zhang, R. Wang, B. Zhang, H. Zhang, Q. Zhang, Design and preparation of biomimetic polydimethylsiloxane (PDMS) films with superhydrophobic, self-healing and drag reduction properties via replication of shark skin and SI-ATRP, *Chemical Engineering Journal*. 356 (2019) 318–328. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.09.022>.
- [2] P. Li, B. Zhang, H. Zhao, L. Zhang, Z. Wang, X. Xu, T. Fu, X. Wang, Y. Hou, Y. Fan, L. Wang, Unidirectional Droplet Transport on the Biofabricated Butterfly Wing, *Langmuir*. 34 (2018) 12482–12487. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b02550>.
- [3] Q. An, B. Zhang, G. Liu, W. Yang, H. Zhao, J. Wang, L. Wang, Directional droplet-actuation and fluid-resistance reduction performance on the bio-inspired shark-fin-like superhydrophobic surface, *J Taiwan Inst Chem Eng*. 97 (2019) 389–396. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2019.01.015>.
- [4] B. Sahoo, K. Yoon, J. Seo, T. Lee, Chemical and physical pathways for fabricating flexible superamphiphobic surfaces with high transparency, *Coatings*. 8 (2018). <https://doi.org/10.3390/coatings8020047>.
- [5] Y. Teng, Y. Wang, B. Shi, Y. Chen, Facile preparation of economical, eco-friendly superhydrophobic surface on paper substrate with excellent mechanical durability, *Prog Org Coat*. 147 (2020) 105877. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105877>.
- [6] M.M. Frota, A.L.A. Mattos, K.W.E. Miranda, H.N. Cheng, A. Biswas, M. do S.R. Bastos, Superhydrophobic systems in food science and technology: Concepts, trends, challenges, and technological innovations, *Applied Food Research*. (2022) 100213. <https://doi.org/10.1016/j.afres.2022.100213>.
- [7] J. Ma, Y. Qing, H. Song, X. Cheng, Z. Li, C. Long, C. Liu, Synergistically coupled double conductive coating-based electronic textiles with superhydrophobic and high-performance strain sensing properties for underwater human motion sensing applications, *Chemical Engineering Journal*. (2023) 144284. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.144284>.
- [8] Q. Xu, X. Wang, Y. Zhang, Green and sustainable fabrication of a durable superhydrophobic cotton fabric with self-cleaning properties, *Int J Biol Macromol*. 242 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.124731>.

- [9] X. Li, G. Zhang, X. Xu, G. Zhao, Y. Liu, S. Yin, Fabrication of superhydrophobic surfaces on a glass substrate via hot embossing, *Ceram Int.* 49 (2023) 26338–26347. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.05.169>.
- [10] X. Li, X. Huang, Q. Feng, Z. Liu, D. Wang, D. Ma, L. Feng, C. Zuo, J. Liu, S. Wang, Z. Huang, X. Cheng, W. Ni, Surface fabrication of silica aerogels from inorganic precursor achieving elastic and superhydrophobic sponges for oil-water separation, *J Environ Chem Eng.* 11 (2023) 110333. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110333>.
- [11] K. Liao, W. Wang, X. Mei, W. Zhao, H. Yuan, M. Wang, B. Wang, Stable and drag-reducing superhydrophobic silica glass microchannel prepared by femtosecond laser processing: Design, fabrication, and properties, *Mater Des.* 225 (2023) 111501. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.111501>.
- [12] S. Shin, J. Seo, H. Han, S. Kang, H. Kim, T. Lee, Bio-inspired extreme wetting surfaces for biomedical applications, *Materials.* 9 (2016). <https://doi.org/10.3390/ma9020116>.
- [13] A. Ghasemi, M. Niakousari, Superwettability-based systems: Basic concepts, recent trends and future prospects for innovation in food engineering, *Trends Food Sci Technol.* 104 (2020) 27–36. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2020.07.027>.
- [14] T. Shen, S. Fan, Y. Li, G. Xu, W. Fan, Preparation of Edible Non-wettable Coating with Soybean Wax for Repelling Liquid Foods with Little Residue, *Materials.* 13 (2020) 3308–3323.
- [15] T. Wang, Y. Zhao, Fabrication of thermally and mechanically stable superhydrophobic coatings for cellulose-based substrates with natural and edible ingredients for food applications, *Food Hydrocoll.* 120 (2021) 106877. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2021.106877>.
- [16] S. Naderizadeh, J.A. Heredia-Guerrero, G. Caputo, S. Grasselli, A. Malchiodi, A. Athanassiou, I.S. Bayer, Superhydrophobic Coatings from Beeswax-in-Water Emulsions with Latent Heat Storage Capability, *Adv Mater Interfaces.* 6 (2019). <https://doi.org/10.1002/admi.201801782>.
- [17] B. Hutton-Prager, K. Adenekan, M. Sypniewski, A. Smith, M. Meadows, C. Calicdan, Hydrophobic development and mechanical properties of cellulose substrates

supercritically impregnated with food-grade waxes, *Cellulose*. 28 (2021) 1633–1646. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03628-2>.

[18] I. Torun, M. Ruzi, F. Er, M.S. Onses, Superhydrophobic coatings made from biocompatible polydimethylsiloxane and natural wax, *Prog Org Coat*. 136 (2019) 105279. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105279>.

[19] X. Zhao, T. Hu, J. Zhang, Superhydrophobic coatings with high repellency to daily consumed liquid foods based on food grade waxes, *J Colloid Interface Sci*. 515 (2018) 255–263. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.01.034>.

[20] M. Li, W. Luo, H. Sun, J. Xu, Y. Liu, X. Cheng, Superhydrophobic coatings fabricated by paraffin wax and silica nanoparticles with enhanced adhesion stability, *Mater Lett*. 309 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.131316>.

[21] J. Li, J. Tian, Y. Gao, R. Qin, H. Pi, M. Li, P. Yang, All-natural superhydrophobic coating for packaging and blood-repelling materials, *Chemical Engineering Journal*. 410 (2021) 128347. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.128347>.

[22] D. Lin, Z. Liu, R. Shen, S. Chen, X. Yang, Bacterial cellulose in food industry: Current research and future prospects, *Int J Biol Macromol*. 158 (2020) 1007–1019. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.04.230>.

[23] N. Pogorelova, E. Rogachev, I. Digel, S. Chernigova, D. Nardin, Bacterial cellulose nanocomposites: Morphology and mechanical properties, *Materials*. 13 (2020) 1–16. <https://doi.org/10.3390/ma13122849>.

[24] Z. Sun, Z. Tang, X. Li, X. Li, J.J. Morrell, J. Beaugrand, Y. Yao, Q. Zheng, The Improved Properties of Carboxymethyl Bacterial Cellulose Films with Thickening and Plasticizing, *Polymers (Basel)*. 14 (2022). <https://doi.org/10.3390/polym14163286>.

[25] Z. Zhang, G. Sèbe, D. Rentsch, T. Zimmermann, P. Tingaut, Ultralightweight and flexible silylated nanocellulose sponges for the selective removal of oil from water, *Chemistry of Materials*. 26 (2014) 2659–2668. <https://doi.org/10.1021/cm5004164>.

[26] A.L.S. Pereira, J.P.A. Feitosa, J.P.S. Morais, M. de F. Rosa, Bacterial cellulose aerogels: Influence of oxidation and silanization on mechanical and absorption properties, *Carbohydr Polym*. 250 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116927>.

- [27] F.K. Andrade, J.P.S. Morais, C.R. Muniz, J.H.O. Nascimento, R.S. Vieira, F.M.P. Gama, M.F. Rosa, Stable microfluidized bacterial cellulose suspension, *Cellulose*. 26 (2019) 5851–5864. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02512-y>.
- [28] ASTM, Standard Practice for Calculating Yellowness and Whiteness Indices from Instrumentally Measured Color Coordinates, 06 (2000) 1–5.
- [29] T.M. Paschoalick, F.T. Garcia, P.J.A. Sobral, A.M.Q.B. Habitante, Characterization of some functional properties of edible films based on muscle proteins of Nile Tilapia, *Food Hydrocoll.* 17 (2003) 419–427. [https://doi.org/10.1016/S0268-005X\(03\)00031-6](https://doi.org/10.1016/S0268-005X(03)00031-6).
- [30] T.B.A.R. Miguel, L.M.G. Lima, S.K. de P. Pinheiro, E. de C. Miguel, F.A.N. Fernandes, S. Rodrigues, Toxic effect of plasma and ultrasound activated cashew apple juice in *Artemia salina* nauplii, *Food Biosci.* 53 (2023) 102590. <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2023.102590>.
- [31] ASTM, Standard Test Method for Surface Wettability and Absorbency of Sheeted Materials Using an Automated Contact Angle Tester, 99 (2003) 1–7.
- [32] ASTM, Standard Test Methods For Rating Adhesion by Tape Test, 6 (1995) 351–356.
- [33] F. Sahin, N. Celik, A. Ceylan, S. Pekdemir, M. Ruzi, M.S. Onses, Antifouling superhydrophobic surfaces with bactericidal and SERS activity, *Chemical Engineering Journal*. 431 (2022) 133445. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133445>.
- [34] Y. Shao, J. Zhao, Y. Fan, Z. Wan, L. Lu, Z. Zhang, W. Ming, L. Ren, Shape memory superhydrophobic surface with switchable transition between “Lotus Effect” to “Rose Petal Effect,” *Chemical Engineering Journal*. 382 (2020) 122989. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122989>.
- [35] L. Yu, J. Lin, F. Tian, X. Li, F. Bian, J. Wang, Cellulose nanofibrils generated from jute fibers with tunable polymorphs and crystallinity, *J Mater Chem A Mater.* 2 (2014) 6402–6411. <https://doi.org/10.1039/c4ta00004h>.
- [36] V.M. Bergottini, D. Bernhardt, Bacterial cellulose aerogel enriched in nanofibers obtained from Kombucha SCOBY byproduct, *Mater Today Commun.* 35 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.105975>.

- [37] M. Poletto, H.L. Ornaghi Júnior, A.J. Zattera, Native cellulose: Structure, characterization and thermal properties, *Materials*. 7 (2014) 6105–6119. <https://doi.org/10.3390/ma7096105>.
- [38] A. Mojaddami, Z. Koolivand, M. Panahimehr, N. Chamkouri, Biosynthesis, characterization, and biological evaluation of cellulose nanofibers@ L-lysine @ silicon dioxide nanoparticles using Russian Artemisia extract, *Inorg Chem Commun*. 148 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.110354>.
- [39] S. Tizchang, M.S. Khiabani, R.R. Mokarram, H. Hamishehkar, Bacterial cellulose nano crystal as hydrocolloid matrix in immobilized β -galactosidase onto silicon dioxide nanoparticles, *LWT*. 123 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.109091>.
- [40] Z. Zhang, P. Tingaut, D. Rentsch, T. Zimmermann, G. Sebe, Controlled Silylation of Nanofibrillated Cellulose in Water: Reinforcement of a Model Polydimethylsiloxane Network, *ChemSusChem*. 8 (2015) 2681–2690. <https://doi.org/10.1002/cssc.201500525>.
- [41] L.S. Gomes, A.C.R. Furtado, M.C. Souza, Silica and its peculiarities, *Revista Virtual de Quimica*. 10 (2018) 1018–1038. <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20180072>.
- [42] N. Viecei, T. Ottink, S. Stopic, C. Dertmann, T. Swiontek, C. Vonderstein, R. Sojka, N. Reinhardt, C. Ekberg, B. Friedrich, M. Petranikova, Solvent extraction of cobalt from spent lithium-ion batteries: Dynamic optimization of the number of extraction stages using factorial design of experiments and response surface methodology, *Sep Purif Technol*. 307 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122793>.
- [43] C.R. Reshmi, S.P. Sundaran, A. Juraij, S. Athiyanathil, Fabrication of superhydrophobic polycaprolactone/beeswax electrospun membranes for high-efficiency oil/water separation, *RSC Adv*. 7 (2017) 2092–2102. <https://doi.org/10.1039/c6ra26123j>.
- [44] S.F. Hosseini, Z. Mousavi, D.J. McClements, Beeswax: A review on the recent progress in the development of superhydrophobic films/coatings and their applications in fruits preservation, *Food Chem*. 424 (2023) 136404. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2023.136404>.
- [45] N. Chiaoprakobkij, T. Suwanmajo, N. Sanchavanakit, M. Phisalaphong, Curcumin-Loaded Bacterial Cellulose/Alginate/Gelatin as A Multifunctional Biopolymer

Composite Film, Molecules. 25 (2020) 3800.
<https://doi.org/10.3390/molecules25173800>.

[46] H. Gu, G. Li, P. Li, H. Liu, T.T. Chadyagondo, N. Li, J. Xiong, Superhydrophobic and breathable SiO₂/polyurethane porous membrane for durable water repellent application and oil-water separation, *Appl Surf Sci.* 512 (2020) 144837. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144837>.

[47] N.F. Vasconcelos, J.P.A. Feitosa, F.M.P. da Gama, J.P.S. Morais, F.K. Andrade, M. de S.M. de Souza Filho, M. de F. Rosa, Bacterial cellulose nanocrystals produced under different hydrolysis conditions: Properties and morphological features, *Carbohydr Polym.* 155 (2017) 425–431. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.08.090>.

[48] S. Yang, Y. Jiang, W. Han, X. Jing, Q. Ding, J. Lou, X. Li, S. Zhu, Thermoplastic collagen fiber films improved by bacterial cellulose with high barrier properties, *Ind Crops Prod.* 202 (2023) 117034. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.117034>.

[49] M.A. Henrique, W.P. Flauzino Neto, H.A. Silvério, D.F. Martins, L.V.A. Gurgel, H. da S. Barud, L.C. de Morais, D. Pasquini, Kinetic study of the thermal decomposition of cellulose nanocrystals with different polymorphs, cellulose I and II, extracted from different sources and using different types of acids, *Ind Crops Prod.* 76 (2015) 128–140. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.06.048>.

[50] Y. Huang, H. Yang, Y. Yu, H. Li, H. Li, J. Bai, F. Shi, J. Liu, Bacterial cellulose biomass aerogels for oil-water separation and thermal insulation, *J Environ Chem Eng.* 11 (2023) 110403. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110403>.

[51] L. Shi, G. Hong, C. Chen, X. Li, H. Zhang, R. Chai, D. Sun, Growth of spiral ganglion neurons induced by graphene oxide/oxidized bacterial cellulose composite hydrogel, *Carbohydr Polym.* 311 (2023) 120749. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2023.120749>.

[52] N.F. Vasconcelos, J.P.A. Feitosa, F.K. Andrade, M.A.R. Miranda, J.M. Sasaki, J.P.S. Morais, L.M.A. e Silva, K.M. Canuto, M. de F. Rosa, Chemically modified cellulose nanocrystals as polyanion for preparation of polyelectrolyte complex, *Cellulose.* 26 (2019) 1725–1746. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-2223-3>.

[53] Z. Luo, H. Zhang, X. Gao, T. Xu, Y. Fang, Z. Zhang, Fabrication and characterization of form-stable capric-palmitic-stearic acid ternary eutectic mixture/nano-

SiO₂ composite phase change material, *Energy Build.* 147 (2017) 41–46. <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2017.04.005>.

[54] B.S. Kauldhar, S.K. Yadav, Turning waste to wealth: A direct process for recovery of nano-silica and lignin from paddy straw agro-waste, *J Clean Prod.* 194 (2018) 158–166. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.05.136>.

[55] L. Svečnjak, G. Baranović, M. Vinceković, S. Prđun, D. Bubalo, I.T. Gajger, An approach for routine analytical detection of beeswax adulteration using ftir-atr spectroscopy, *J Apic Sci.* 59 (2015) 37–49. <https://doi.org/10.1515/JAS-2015-0018>.

[56] M. Seth, S. Jana, Development of superhydrophobic coating from biowaste and natural wax, *Mater Today Proc.* 52 (2021) 1422–1428. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.11.159>.

[57] H. Huang, C. Huang, C. Xu, R. Liu, Development and characterization of lotus-leaf-inspired bionic antibacterial adhesion film through beeswax, *Food Packag Shelf Life.* 33 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2022.100906>.

[58] D.L. Pavia, G.M. Lampman, G.S. Kriz, J.R. Vyvyan, *Introdução à Espectroscopia*, 4. ed., CENGAGE Learning, São Paulo, 2010.

[59] R. Brito-Pereira, C. Ribeiro, C.R. Tubio, N. Castro, P. Costa, S. Lanceros-Mendez, Beeswax multifunctional composites with thermal-healing capability and recyclability, *Chemical Engineering Journal.* 453 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139840>.

[60] A. Ahuja, V. Kumar Rastogi, Spray coating of edible insect waxes for liquid food packaging, *Appl Surf Sci.* 624 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.157150>.

[61] B.Y. Liu, C.H. Xue, Q.F. An, S.T. Jia, M.M. Xu, Fabrication of superhydrophobic coatings with edible materials for super-repelling non-Newtonian liquid foods, *Chemical Engineering Journal.* 371 (2019) 833–841. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.03.222>.

[62] I. Torun, M. Ruzi, F. Er, M.S. Onses, Superhydrophobic coatings made from biocompatible polydimethylsiloxane and natural wax, *Prog Org Coat.* 136 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105279>.

[63] R. Yang, B. Liu, F. Yu, H. Li, Y. Zhuang, Superhydrophobic cellulose paper with sustained antibacterial activity prepared by in-situ growth of carvacrol-loaded zinc-based

metal organic framework nanorods for food packaging application, *Int J Biol Macromol.* 234 (2023) 123712. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.123712>.

[64] A. Fatima, P. Ortiz-Albo, L.A. Neves, F.X. Nascimento, J.G. Crespo, Biosynthesis and characterization of bacterial cellulose membranes presenting relevant characteristics for air/gas filtration, *J Memb Sci.* 674 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2023.121509>.

[65] L. Manfra, A. Tornambè, F. Savorelli, A. Rotini, S. Canepa, M. Mannozi, A.M. Cicero, Ecotoxicity of diethylene glycol and risk assessment for marine environment, *J Hazard Mater.* 284 (2014) 130–135. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.11.008>.

[66] T.B.A.R. Miguel, E.C.M. Porto, S.K. de P. Pinheiro, E. de C. Miguel, F.A.N. Fernandes, S. Rodrigues, Protective Effect of Natural and Processed Coconut Water by Non-thermal Technologies Against Oxidative Stress in Brine Shrimp (*Artemia salina*), *Food Bioprocess Technology.* 14 (2021) 702–716. <https://doi.org/10.1007/s11947-021-02600-7/Published>.

[67] V.S. Ocaranza-Joya, L.E. Ruiz-González, S.R. Guerrero-Galvan, F. Vega-Villasante, Sensitivity of different stages of *Artemia franciscana* to potassium dichromate, *Pan-American Journal of Aquatic Sciences* . 14 (2019) 8–12. <https://www.researchgate.net/publication/334051849>.

[68] E. Bergami, E. Bocci, M.L. Vannuccini, M. Monopoli, A. Salvati, K.A. Dawson, I. Corsi, Nano-sized polystyrene affects feeding, behavior and physiology of brine shrimp *Artemia franciscana* larvae, *Ecotoxicol Environ Saf.* 123 (2016) 18–25. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.09.021>.

[69] S.K. de P. Pinheiro, A.K.M. Lima, T.B.A.R. Miguel, S. Pireda, P.B.A. Fecine, A.G. Souza Filho, E. de C. Miguel, Acute toxicity of titanium dioxide microparticles in *Artemia* sp. nauplii instar I and II, *Microsc Res Tech.* (2023) 1–12. <https://doi.org/10.1002/jemt.24312>.

[70] W. Wang, K. Lockwood, L.M. Boyd, M.D. Davidson, S. Movafaghi, H. Vahabi, S.R. Khetani, A.K. Kota, Superhydrophobic Coatings with Edible Materials, *ACS Appl Mater Interfaces.* 8 (2016) 18664–18668. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b06958>.

[71] Y. Zhang, J. Bi, S. Wang, Q. Cao, Y. Li, J. Zhou, B.W. Zhu, Functional food packaging for reducing residual liquid food: Thermo-resistant edible super-hydrophobic

coating from coffee and beeswax, *J Colloid Interface Sci.* 533 (2019) 742–749. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.09.011>.

[72] P. van Esch, J. Heller, G. Northey, The effects of inner packaging color on the desirability of food, *Journal of Retailing and Consumer Services.* 50 (2019) 94–102. <https://doi.org/10.1016/j.jretconser.2019.05.003>.

[73] J. Janesch, B. Armingier, W. Gindl-Altmutter, C. Hansmann, Superhydrophobic coatings on wood made of plant oil and natural wax, *Prog Org Coat.* 148 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105891>.

[74] Z. Wang, Z. Sun, X. Chen, W. Zou, X. Jiang, D. Sun, M. Yu, Color fastness enhancement of dyed wood by Si-sol@PDMS based superhydrophobic coating, *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp.* 651 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129701>.

[75] H.Y. Erbil, Practical Applications of Superhydrophobic Materials and Coatings: Problems and Perspectives, *Langmuir.* 36 (2020) 2493–2509. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b03908>.

[76] F. Sahin, N. Celik, A. Ceylan, S. Pekdemir, M. Ruzi, M.S. Onses, Antifouling superhydrophobic surfaces with bactericidal and SERS activity, *Chemical Engineering Journal.* 431 (2021) 133445. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133445>.

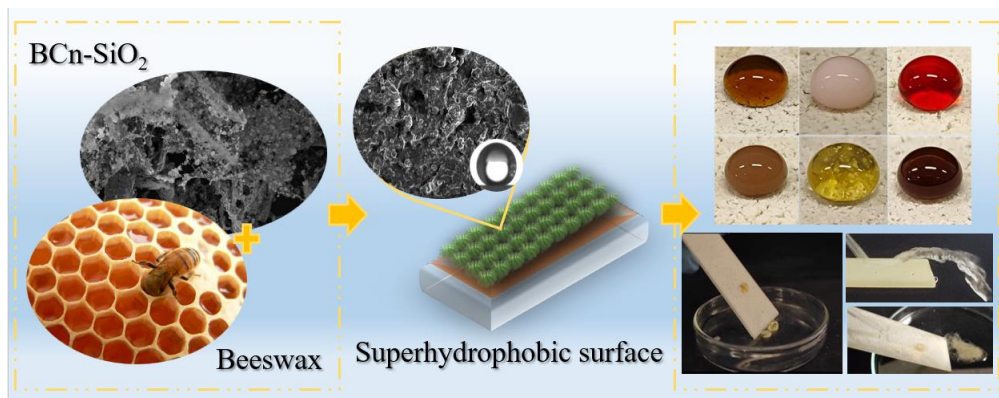
[77] D. Wang, J. Huang, Z. Guo, Tomato-lotus inspired edible superhydrophobic artificial lotus leaf, *Chemical Engineering Journal.* 400 (2020) 125883. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125883>.

[78] H. Dong, J. Zhang, S. Chen, L. Shao, S. Ramaswamy, Y. Xu, F. Xu, Canna-inspired superhydrophobic and icephobic regenerated cellulose based hierarchical intelligent colorimetric sensing film for food real-time visual monitoring, *Chemical Engineering Journal.* 470 (2023) 144057. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.144057>.

[79] K.M. Wisdom, J.A. Watson, X. Qu, F. Liu, G.S. Watson, C.H. Chen, Self-cleaning of superhydrophobic surfaces by self-propelled jumping condensate, *Proc Natl Acad Sci U S A.* 110 (2013) 7992–7997. <https://doi.org/10.1073/pnas.1210770110>

APÊNDICE B - GRAPHICAL ABSTRACT

Modified bacterial nanofibril for application in superhydrophobic coating of food packaging



APÊNDICE C - CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS TESTADAS E NÃO UTILIZADAS NA DISSERTAÇÃO

Foram feitas tentativas iniciais de obtenção de superfícies superhidrofóbicas utilizando a celulose bacteriana e a cera de abelha, priorizando o desenvolvimento de uma superfície com rugosidade em micro/nanoescala. Inicialmente, foi estabelecido a concentração de ambos os materiais baseando-se em um compilado de estudos utilizando cera alimentícias em superfícies superhidrofóbicas. Nas primeiras tentativas, a CB foi utilizada de duas maneiras diferentes e, a partir delas, foram estudadas três formulações de revestimentos SH. Primeiramente, as membranas de CB foram trituradas em um liquidificador, denominada como CB_{in natura}. Uma parte da CB_{in natura} foi depositada em placas de vidro, seca por 24 horas à 45°C e triturada em moinho coloidal até a obtenção de um pó homogêneo, chamada de CB_{pó}. Para todas as formulações testadas foi utilizado o mesmo procedimento de produção do revestimento SH: em um balão volumétrico, sob aquecimento em banho maria, foram misturados a CB, o tensoativo e a cera de abelha até completa fundição. Em seguida, adicionou-se na mistura álcool etílico 95% e a solução permaneceu sob aquecimento e agitação por 5 minutos. As etapas finais consistiram em homogeneização em ultraturrax a 10000 rpm por 5 minutos e tratamento ultrassônico por 5 minutos, com 400W. Os pré-tratamentos na CB foram distintos para cada amostra. Os revestimentos foram analisados por meio dos valores obtidos na análise de ângulo de contato (Tabela 3).

Tabela 3 – Parâmetros utilizados na obtenção de revestimentos SH utilizando CB

Celulose Bacteriana	Pré-tratamento	Tensoativo	Ângulo de contato com a água
CB _{pó}	Secagem e trituração em moinho coloidal	Tween 80 5% m/m	82,7°
	Secagem, trituração e hidratação em 5% (v/v) de água por 5 minutos, sob agitação constante		89,5°

CB _{in natura}	Trituração em liquidificador	80,6°
-------------------------	------------------------------	-------

A partir dos baixos resultados de ângulos de contato obtidos, foi observado que seria necessária uma modificação na estrutura da celulose bacteriana para aumentar a sua hidrofobicidade. Na segunda tentativa, foi estudada a funcionalização da CB baseando-se inteiramente em Pontes (2020), no entanto, utilizando o dióxido de silício como substituto do MTMS. As etapas de purificação, neutralização, desfibrilação e funcionalização da CB foram semelhantes o que foi descrito nos itens 4.2.1 a 4.2.3. Contudo, as membranas desconstruídas em equipamento de alta rotação foram ressuspensas em água destilada para obter uma concentração de 1% (m/v) considerando a massa seca da CB, de acordo com estudos realizados é de aproximadamente 10%. Dessa forma, a suspensão de nanofibrilas tinha uma maior concentração de CMC e CB após a liofilização. A partir disso, a metodologia para o processo de silanização com SiO₂ através do estudo com pHs e posterior obtenção de revestimentos SH foi a mesma descrita e utilizada no presente estudo. Contudo, a faixa de pH estudada nessa etapa foi ampliada, partindo de 3,5 e finalizando com 6,0. Os resultados para a molhabilidade dos revestimentos estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Valores de ângulo de contato de revestimentos SH utilizando CB silanizada com SiO₂ através de estudos com pH

pH durante a modificação com SiO ₂	Ângulo de contato
3,5	107°
4,0	117,4°
4,5	113,9°
5,0	120,9°
5,5	95,7°
6,0	101,4°

Observa-se que os ângulos vão diminuindo quando o pH se aproxima da neutralidade, como indicado em estudos já citados em que a reação deve acontecer em meios ácidos. Além disso, os revestimentos não se caracterizaram como superhidrofóbicos (ângulo de contato $\geq$ 150°).

Para finalizar a etapa de testes, foi reproduzido por completo a metodologia deste

trabalho, no entanto, com o objetivo de avaliar a influência do processo ultrassônico como etapa final da produção de revestimentos SH. Os revestimentos foram divididos em dois grupos, os que possuíam tratamento com ultrassom e os que não possuíam. Os resultados estão apresentados na tabela abaixo.

Tabela 5 – Influência do tratamento ultrassônico durante a produção de revestimentos SH.

pH durante a modificação com SiO ₂	Ângulo de contato	
	Sem tratamento ultrassônico	Com tratamento ultrassônico
3,0	96,1°	131,3°
3,5	80,7°	123,8°
4,0	127,6°	138,7°
4,5	139,7°	151,9°

Fonte: Elaborado pela autora

Dessa forma, a partir dessa tentativa foi estabelecida a faixa de estudo de pH para a modificação com SiO₂ e a metodologia utilizada para a obtenção dos materiais deste trabalho.