



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

REVESTIMENTO SUPERHIDROFÓBICO COM CELULOSE BACTERIANA
FUNCIONALIZADA PARA APLICAÇÃO EM EMBALAGENS DE ALIMENTOS

FORTALEZA

2023

MARYANA MELO FROTA

REVESTIMENTO SUPERHIDROFÓBICO COM CELULOSE BACTERIANA
FUNCIONALIZADA PARA APLICAÇÃO EM EMBALAGENS DE ALIMENTOS

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

FORTALEZA

2023

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Fortaleza, 2023.
Orientação: Profa. Dra. Lucicléia Barros de Vasconcelos.
Coorientação: Profa. Dra. Maria do Socorro Rocha Bastos.

1. Celulose bacteriana. 2. Cera de abelha. 3. Desperdício de alimentos. 4. Resíduo Orgânico. I. Título.
CDD 664

MARYANA MELO FROTA

REVESTIMENTO SUPERHIDROFÓBICO COM CELULOSE BACTERIANA
FUNCIONALIZADA PARA APLICAÇÃO EM EMBALAGENS DE ALIMENTOS

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.

Aprovada em: 12/07/2023

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a. Lucicléia Barros de Vasconcelos (Orientadora)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dr^a. Maria do Socorro Rocha Bastos (Co-orientadora)
EMBRAPA Agroindústria Tropical

Dr. Adriano Lincoln Albuquerque Mattos
EMBRAPA Agroindústria Tropical

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

Dr^a. 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 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 Universidade Federal do Ceará e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, pela disponibilização deste curso e pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de auxílio.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

A Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico (Funcap), 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). São consideradas inovações tecnológicas para o setor de embalagem no combate ao desperdício de alimentos e redução do acúmulo de resíduos orgânicos no interior dos recipientes alimentícios. A utilização de matrizes orgânicas de fonte renovável, como as ceras alimentícias, combinadas com estruturas nanométricas, como a celulose bacteriana funcionalizada (BCn), podem melhorar a estabilidade e durabilidade das superfícies superhidrofóbicas. A aplicabilidade da BCn pode ser ampliada por meio de reações de funcionalização em sua matriz, permitindo a inserção de moléculas de caráter apolar que potencializam a sua hidrofobicidade. Portanto, o objetivo do presente estudo consistiu em desenvolver um revestimento com cera de abelha (BW) e nanofibrilas de celulose bacteriana funcionalizadas, adicionada como matriz estruturante, para obtenção das propriedades superhidrofóbicas com potencial aplicabilidade para embalagens de alimentos. A BC foi sintetizada por meio de fermentação estática com *Camellia sinensis*, sacarose e o consórcio simbiótico de bactérias e leveduras (SCOBY), em seguida purificada, neutralizada e desfibrilada em moinho coloidal. O processo de funcionalização foi iniciado a partir de um estudo em diferentes pH's (3,5 a 7,5) para fins de otimização do processo. Por meio da comparação das intensidades das bandas obtidas após o processo de funcionalização nos diferentes pH's, foi possível determinar o meio mais propício para ligações entre a celulose bacteriana e o dióxido de silício. Após isso, o material funcionalizado (BCn) foi caracterizado quanto a morfologia e perfil térmico. Para o desenvolvimento dos revestimentos superhidrofóbicos, aplicou-se um delineamento fatorial completo (2^2) tendo com variáveis independentes as concentrações de BW e BCn e variáveis dependentes as análises de CA e SA. 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-SiO₂ (cera de abelha e BCn funcionalizadas com SiO₂), 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 SiO₂ foi responsável por modificar a superfície das BCn e tornar o material mais estável termicamente. Além disso, o revestimento BW/BCn-SiO₂, com superfície em micro e nanoescala, apresentou CA de 153° e SA de 3°, comprovando a obtenção

de superfícies superhidrofóbicas. O revestimento aplicado em lâminas de vidro apresentou excelente aderência à superfície, resistência mecânica e estabilidade ao armazenamento em temperaturas baixas. Para fins de aplicabilidade em contato com alimento, os testes toxicológicos com náuplios de *Artemia salina* confirmaram a não toxicidade dos materiais de revestimento. Em testes com alimentos, o revestimento SH 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 sílcio de base alimentar, mostrando alto potencial de aplicabilidade em superfícies de embalagens com características superhidrofóbicas e repelentes, com o objetivo de reduzir a aderência de resíduos orgânicos no interior das embalagens de alimentos.

Palavras-chave: celulose bacteriana; cera de abelha; desperdício de alimentos; resíduo orgânico.

ABSTRACT

Superhydrophobic (SH) surfaces are known to have high contact angle (CA) and low sliding angle (SA) values. They are considered technological innovations for the packaging sector to combat food waste and reduce accumulation of organic waste inside food containers. The use of organic matrices from renewable sources, such as food waxes, combined with nanometric structures, such as functionalized bacterial cellulose (BCn), can improve the stability and durability of superhydrophobic surfaces. The applicability of BC can be expanded through functionalization reactions in its matrix, allowing the insertion of nonpolar molecules that enhance its hydrophobicity. Therefore, the objective of the present study was to develop a coating with beeswax (BW) and functionalized bacterial cellulose nanofibrils, added as a structuring matrix, to obtain superhydrophobic properties with potential applicability for food packaging. BC was synthesized through static fermentation with *Camellia sinensis*, sucrose and the symbiotic consortium of bacteria and yeast (SCOBY), then purified, neutralized, and defibrillated in a colloidal mill. The functionalization process started from a study at different pHs (3.5 to 7.5) for process optimization purposes. By comparing the intensities of the bands obtained after the functionalization process at different pHs, it was possible to determine the most suitable medium for bonds between bacterial cellulose and silicon dioxide. After that, the functionalized material (BCn) was characterized in terms of morphology and thermal profile. For the development of superhydrophobic coatings, a complete factorial design was applied (2^2) with the independent variables being the concentrations of BW and BCn and the dependent variables being the CA and SA analyses. Three coatings were then created: BWcontrol (only with beeswax); BW/BCn (beeswax and BCn without modification); 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 IR spectra of BCn at pH 4.5 showed better interaction of cellulose with silanol groups through the evaluation of band intensity for functionalization purposes. As a result, SiO₂ was responsible for modifying the BCn surface and making the material more thermally stable. Furthermore, the BW/BCn-SiO₂ coating, with a micro and nanoscale surface, presented a CA of 153° and a SA of 3°, proving the achievement of superhydrophobic surfaces. The coating applied to glass slides showed excellent adhesion to surface, mechanical resistance, and storage stability at low temperatures. For purposes of applicability in contact with food, toxicological tests with *Artemia salina* nauplii confirmed the non-toxicity of the coating materials. In tests

with food, the SH coating was able to repel liquid and viscous foods, in addition to having self-cleaning capabilities. Therefore, the results obtained in this work show how promising and innovative the method of functionalizing cellulosic materials of bacterial origin using food-based silicon-based compounds is, showing high potential for applicability on packaging surfaces with superhydrophobic and repellent characteristics, with the aim of reducing the adhesion of organic residues inside food packaging.

Keywords: bacterial cellulose; beeswax; food waste; organic waste.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – (a, b, c) Flor 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.....	21
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.....	24
Figura 6 – Celulose Bacteriana produzido por cultura simbiótica.....	28
Figura 7 – Estrutura da sílica em gel. Em destaque os grupos silanol geminal (1), silanol vicinal (2) e siloxano (3).....	32

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.....	26
Tabela 3 – Parâmetros utilizados na obtenção de revestimentos SH utilizando BC.....	82
Tabela 4 – Valores de ângulo de contato de revestimentos SH utilizando BC silanizada com SiO ₂ através de estudos com pH.....	83
Tabela 5 – Influência do tratamento ultrassônico durante a produção de revestimentos SH.....	84

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	Objetivo.....	15
1.1.1	<i>Geral.....</i>	15
1.1.2	<i>Objetivos específicos.....</i>	15
2	REVISÃO DE LITERATURA.....	16
2.1	Desperdício de alimentos.....	16
2.2	Inovações na área de embalagens.....	17
2.2	Sistemas superhidrofóbicos – SH.....	19
2.3.1	<i>Fenômenos de superfície e interface em materiais.....</i>	21
2.3.2	<i>Modelos empíricos: morfologia superficial x molhabilidade.....</i>	23
2.3.3	<i>Desenvolvimento de superfícies superhidrofóbicas.....</i>	25
2.4	Nanofibrilas de celulose bacteriana.....	27
2.4.1	<i>Silanização – hidrofobização do material celulósico.....</i>	29
2.4.2	<i>Dióxido de silício – SiO₂.....</i>	31
3	CONCLUSÃO	33
	REFERÊNCIAS	34
	APÊNDICE A – ARTIGO SUBMETIDO.....	44
	APÊNDICE B – GRAPHICAL ABSTRACT.....	81
	APÊNDICE C - CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS TESTADAS E NÃO UTILIZADAS NA DISSERTAÇÃO.....	82

1. INTRODUÇÃO

O desperdício de alimentos no mundo é considerado como um problema com uma infinidade de impactos sociais, econômicos e ambientais. 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; CELIK; ONSSES, 2022).

Uma forma conveniente ou alternativa de reduzir o desperdício de alimentos é por meio da utilização de 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 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 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, em muitos trabalhos é relatado 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 da celulose bacteriana (BC), por se tratar de um atraente nanomaterial com potencial para aplicações inovadoras. Recentemente, as nanofibrilas de celulose bacteriana estão sendo utilizadas na estabilização de emulsões (WANG et al., 2023; WU et al., 2023), em hidrogéis bioeletrônicos (ZHOU et al., 2023) e filmes nanocompósitos para embalagens de alimentos (NASCIMENTO et al., 2021). 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 BC seja pouco explorada, estudos mostram que a inserção de moléculas hidrofóbicas de silício na estrutura nanométrica da BC 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 BC.

Neste contexto, este trabalho possui o objetivo de desenvolver um revestimento

superhidrofóbico a base de cera de abelha e nanofibrilas de celulose bacteriana funcionalizadas com dióxido de silício 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, para aplicação em embalagens de alimentos. (perfeito. Substituir por esse objetivo o presente no resumo

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;
- c) Caracterizar as nanofibrilas de celulose bacteriana modificadas na condição mais promissora e analisar a eficácia da modificação;
- d) Desenvolver revestimentos superhidrofóbicos a base de cera de abelha e potencializá-los com nanofibrilas de celulose bacteriana modificadas;
- e) Avaliar a repelência dos revestimentos 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 resistência 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; CELIK; ONSSES, 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; ROBERTSON; HANSON, 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; ROBERTSON; HANSON, 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 em 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 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. Por esse motivo, pesquisas científicas focadas no desenvolvimento de embalagens, que possuam benefícios que ultrapassam 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., 2022b, 2022a). 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 material que agride 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).

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; MAZI; TÜRE, 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 (H_2S) (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 um dos fatores 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 minimizar e/ou 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; CELIK; ONSSES, 2022).

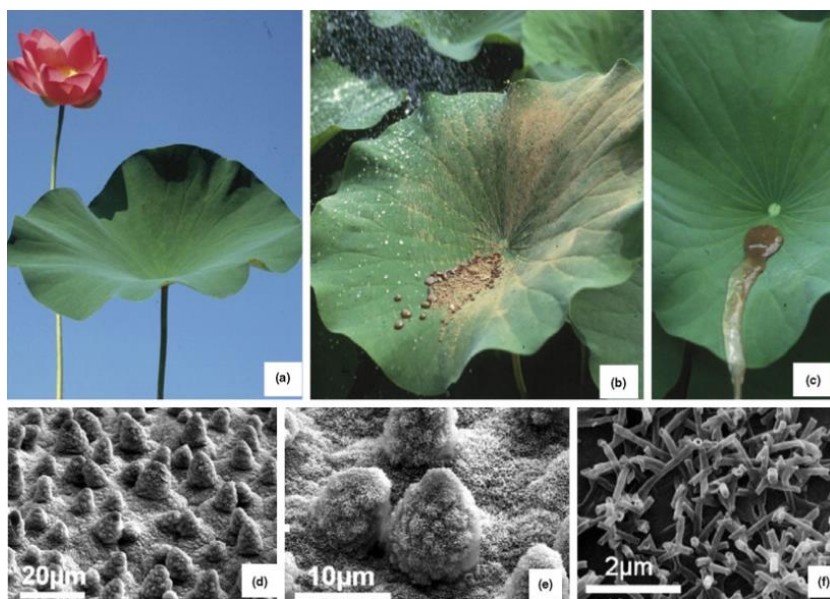
2.3 Sistemas superhidrofóbicos – SH

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 é a planta *Nelumbo nucifera* (flor de lótus). As folhas dessa planta possuem tal propriedade em decorrência da 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) Flor 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 superhidrofóbicos 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).

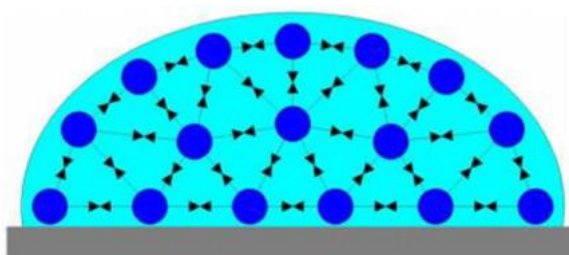
2.3.1 *Fenômenos de superfície e interface em materiais*

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.

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).

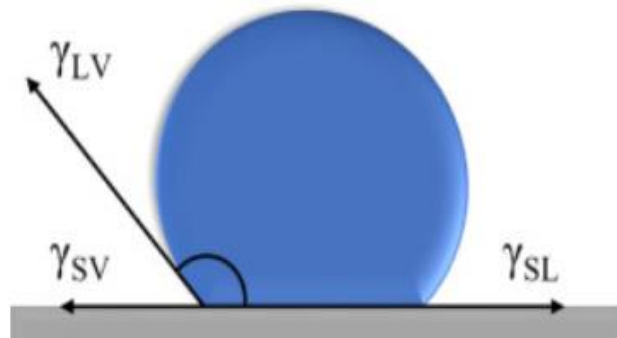
Figura 2 - Interpretação da tensão superficial de um líquido e das forças internas de ligação entre as moléculas.



Fonte: (GLIER; TRINDADE, 2020)

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).

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (1)$$

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)

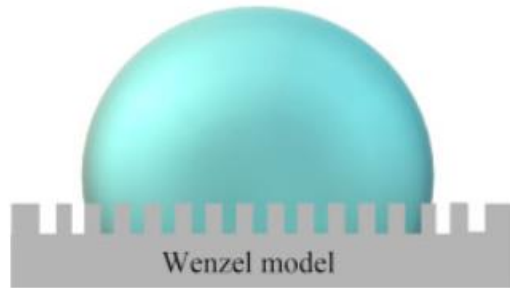
Na indústria de alimentos, para projetar superfícies superhidrofóbicas deve-se considerar a composição complexa de cada alimento, bem como suas características de textura e viscosidade e os tipos de processos aplicados a ele, como aquecimento ou congelamento (SCHMIDT et al., 2012; ZHANG et al., 2019). 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; HU; ZHANG, 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; HUANG; GUO, 2020)
Lisozyrna, 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: De autoria própria

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; HU; ZHANG, 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 micro/nanohierárquica 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; DENG; HWANG, 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 (BC), 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 BC 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.

Figura 6 – Celulose Bacteriana produzido por cultura simbiótica



Fonte: De autoria própria

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; SOUSA; WURLITZER, 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 BC 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 BC 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).

Na área de alimentos, a BC 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., 2023; PAXIMADA et al., 2016; 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 (CNBC) ou por processos físicos, microfluidização ou moinho coloidal, para gerar nanofibrilas de celulose bacteriana (NFBC). As nanopartículas provenientes de BC se distinguem pelo fato de os CNBCs serem compostos majoritariamente por celulose cristalina e as NFBCs 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 NFBCs 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 de 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 BC, 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; PROTOPAPA; LICCIULLI, 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 BC 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; FURTADO; SOUZA, 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; FURTADO; SOUZA, 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).

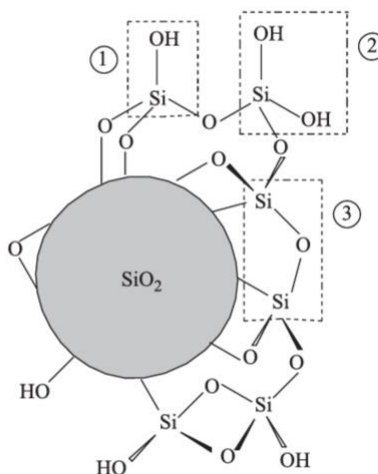
Em meio ácido, as soluções aquosas de silicato de sódio geram um precipitado gelatinoso, obtendo a sílica em forma de gel. A sílica gel é um tipo amorfo de SiO_2 , apresentando uma estrutura muito porosa e composta a partir da agregação de partículas com diâmetro menor que 5 nm (PERRY; KEELING-TUCKER, 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; AIROLDI, 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; FARIA; PADILHA, 2005). A figura 7 apresenta os grupos silanóis presentes na nanopartícula de dióxido de silício, que podem facilmente se ligar as hidroxilas presentes em matrizes celulósicas.

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).

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



Fonte: (PRADO; FARIA; PADILHA, 2005)

3. CONCLUSÃO

O processo de funcionalização nas nanofibrilas de celulose bacteriana, 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 ocorreram 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 submetido à intensos testes mecânicos, como abrasão e adesão, a temperaturas menores que 10°C . 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* indicou que os materiais utilizados nas diferentes concentrações 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 e causando 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

AMIN, Usman; KHAN, Muhammad Kashif Iqbal; MAAN, Abid Aslam; NAZIR, Akmal; RIAZ, Sana; KHAN, Muhammad Usman; SULTAN, Muhammad; MUNEKATA, Paulo E. S.; LORENZO, José M. Biodegradable active, intelligent, and smart packaging materials for food applications. **Food Packaging and Shelf Life**, [S. l.], v. 33, p. 100903, 2022. DOI: 10.1016/j.fpsl.2022.100903.

ARAÚJO, Arianne Oliveira de. **Desenvolvimento e caracterização de revestimento biomimético super-hidrofóbico retentor de camada de ar baseado na planta aquática *Salvinia* para redução de arrasto hidrodinâmico**. 2018. 99f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018.

BERNARDES, Giordano Pierozan. **Relação estrutura-propriedade-processamento de blendas compatibilizadas de PLA-TPE**. 2020. 143f. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2020.

BHARGAVA, Nitya; SHARANAGAT, Vijay Singh; MOR, Rahul S.; KUMAR, Kshitiz. Active and intelligent biodegradable packaging films using food and food waste-derived bioactive compounds: A review. **Trends in Food Science and Technology**, [S. l.], v. 105, p. 385–401, 2020. DOI: 10.1016/j.tifs.2020.09.015.

BHUSHAN, Bharat. Bioinspired structured surfaces. **Langmuir**, [S. l.], v. 28, n. 3, p. 1698–1714, 2012. DOI: 10.1021/la2043729.

BRENNAN, Linda; LANGLEY, Sophie; VERGHESE, Karli; LOCKREY, Simon; RYDER, Maddison; FRANCIS, Caroline; PHAN-LE, Nhat Tram; HILL, Allister. The role of packaging in fighting food waste: A systematised review of consumer perceptions of packaging. **Journal of Cleaner Production**, [S. l.], v. 281, p. 125276, 2021. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.125276.

CAZÓN, Patricia; VÁZQUEZ, Manuel. Bacterial cellulose as a biodegradable food packaging material: A review. **Food Hydrocolloids**, [S. l.], v. 113, p. 106530, 2021. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2020.106530.

CELIK, Nusret; KIREMITLER, N. Burak; RUZI, Mahmut; ONSER, M. Serdar. Waxing the soot: Practical fabrication of all-organic superhydrophobic coatings from candle soot and carnauba wax. **Progress in Organic Coatings**, [S. l.], v. 153, n. July 2020, p. 106169, 2021. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2021.106169.

CHAN, Ruby Bo Yiu. 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**, [S. l.], v. 185, p. 106479, 2022. DOI: 10.1016/j.resconrec.2022.106479.

CRIZEL, Tainara de Moraes; RIOS, Alessandro de Oliveira; ALVES, Vítor D.; BANDARRA, Narcisa; MOLDÃO-MARTINS, Margarida; FLÔRES, Simone Hickmann. Active food packaging prepared with chitosan and olive pomace. **Food Hydrocolloids**, [S. l.], v. 74, p. 139–150, 2018. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2017.08.007.

DARMANIN, Thierry; GUITTARD, Frédéric. Superhydrophobic and superoleophobic properties in nature. **Materials Today**, [S. l.], v. 18, n. 5, p. 273–285, 2015. DOI: 10.1016/j.mattod.2015.01.001.

DURRET, Jérôme; SZKUTNIK, Pierre David; FROLET, Nathalie; LABAU, Sebastien; GOURGON, Cécile. Superhydrophobic polymeric films with hierarchical structures produced by nanoimprint (NIL) and plasma roughening. **Applied Surface Science**, [S. l.], v. 445, p. 97–106, 2018. DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.03.010.

DUTRA, Flávia Viana Avelar. **Materiais sorventes empregados em diferentes métodos de preparo de amostras**. 2014. Trabalho de Conclusão de Curso - Universidade Federal de São João del-Rei, São João del-Rei, 2014.

EFSA. Calcium silicate and silicon dioxide/silicic acid gel added for nutritional purposes to food supplements. **EFSA Journal**, [S. l.], v. 7, n. 6, 2009. DOI: 10.2903/j.efsa.2009.1132.

ERBIL, H. Yildirim. Practical Applications of Superhydrophobic Materials and Coatings: Problems and Perspectives. **Langmuir**, [S. l.], v. 36, n. 10, p. 2493–2509, 2020. DOI: 10.1021/acs.langmuir.9b03908.

EZATI, Parya; RHIM, Jong Whan. pH-responsive chitosan-based film incorporated with alizarin for intelligent packaging applications. **Food Hydrocolloids**, [S. l.], v. 102, p. 105629, 2020. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2019.105629.

FAO. **Food wastage footprint & Climate Change. Food Waste Footprint**, 2015. Disponível em: <http://www.fao.org/3/a-bb144e.pdf>.

FLANAGAN, Katie; ROBERTSON, Kai; HANSON, Craig. Reducing Food Loss and Waste: Setting a Global Action Agenda. **World Resources Institute**, [S. l.], 2019. DOI: 10.46830/wriipt.18.00130.

FREITAS, Ana; SOUSA, Paulo; WURLITZER, Nédio. Alternative raw materials in kombucha production. **International Journal of Gastronomy and Food Science**, [S. l.], v. 30, 2022. DOI: 10.1016/j.ijgfs.2022.100594.

FROTA, Maryana Melo; MATTOS, Adriano Lincoln Albuquerque; MIRANDA, Kelvi Wilson Evaristo; CHENG, H. N.; BISWAS, Atanu; BASTOS, Maria do Socorro Rocha. Superhydrophobic systems in food science and technology: Concepts, trends, challenges, and technological innovations. **Applied Food Research**, [S. l.], p. 100213, 2022. DOI: 10.1016/j.afres.2022.100213.

FRUITIER-PÖLLOTH, Claudia. The safety of nanostructured synthetic amorphous silica (SAS) as a food additive (E 551). **Archives of Toxicology**, [S. l.], v. 90, n. 12, p. 2885–2916, 2016. DOI: 10.1007/s00204-016-1850-4.

FU, Jingguo; SUN, Yihe; JI, Yulong; ZHANG, Jifeng. Fabrication of robust ceramic based superhydrophobic coating on aluminum substrate via plasma electrolytic oxidation and

chemical vapor deposition methods. **Journal of Materials Processing Technology**, [S. l.], v. 306, p. 117641, 2022. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2022.117641.

GHASEMI, Abouzar; NIAKOUSARI, Mehrdad. Superwettability-based systems: Basic concepts, recent trends and future prospects for innovation in food engineering. **Trends in Food Science and Technology**, [S. l.], v. 104, n. July, p. 27–36, 2020. DOI: 10.1016/j.tifs.2020.07.027.

GLIER, Alex; TRINDADE, Rafael Sheer. O emprego de polímeros em revestimentos hidrofóbicos, super-hidrofóbicos e autolimpantes: uma revisão da literatura. **Disciplinarum Scientia - Ciências Naturais e Tecnológicas**, [S. l.], v. 21, n. 2, p. 59–74, 2020. DOI: 10.37779/nt.v21i2.3481.

GÓES, Thaís Soares De. **Obtenção de nanocelulose bacteriana de kombucha**. 2020. Dissertação - Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2020.

GOMES, L. S.; FURTADO, A. C. R.; SOUZA, M. C. Silica and its peculiarities. **Revista Virtual de Química**, [S. l.], v. 10, n. 4, p. 1018–1038, 2018. DOI: 10.21577/1984-6835.20180072.

GU, Haihong; LI, Guoqing; LI, Pingping; LIU, Hanlin; CHADYAGONDO, Tavonga Trevor; LI, Ni; XIONG, Jie. Superhydrophobic and breathable SiO₂/polyurethane porous membrane for durable water repellent application and oil-water separation. **Applied Surface Science**, [S. l.], v. 512, p. 144837, 2020. DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.144837.

HARIS, Mohammad; HUSSAIN, Touseef; MOHAMED, Heba I.; KHAN, Amir; ANSARI, Moh Sajid; TAUSEEF, Atirah; KHAN, Abrar Ahmad; AKHTAR, Naseem. Nanotechnology – A new frontier of nano-farming in agricultural and food production and its development. **Science of the Total Environment**, [S. l.], v. 857, p. 159639, 2023. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.159639.

HASHJIN, Ra'na Rafiei; RANJBAR, Zahra; YARI, Hossein; MOMEN, Gelareh. Tuning up sol-gel process to achieve highly durable superhydrophobic coating. **Surfaces and Interfaces**, [S. l.], v. 33, p. 102282, 2022. DOI: 10.1016/j.surfin.2022.102282.

HE, Xiaojia; DENG, Hua; HWANG, Huey min. The current application of nanotechnology in food and agriculture. **Journal of Food and Drug Analysis**. Elsevier Taiwan LLC, v. 27(1), p. 1-21, 2019. DOI: 10.1016/j.jfda.2018.12.002.

HU, Xiaodong; YANG, Bo; HAO, Ming; CHEN, Zhijun; LIU, Yanbo; RAMAKRISHNA, Seeram; WANG, Xiaoxiao; YAO, Jinbo. Preparation of high elastic bacterial cellulose aerogel through thermochemical vapor deposition catalyzed by solid acid for oil-water separation. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 305, 2023. DOI: 10.1016/j.carbpol.2023.120538.

HUTTON-PRAGER, Brenda; ADENEKAN, Kolawole; SYPNEWSKI, Mitchell; SMITH, Andrew; MEADOWS, Mason; CALICDAN, Clarie. Hydrophobic development and mechanical properties of cellulose substrates supercritically impregnated with food-grade waxes. **Cellulose**, [S. l.], v. 28, n. 3, p. 1633–1646, 2021. DOI: 10.1007/s10570-020-03628-2.

IJAOLA, Ahmed Olanrewaju; AKAMO, Damilola O.; ADEKANMI, Adeyinka Miracle; SABERI, Qamar; KOKEN, Deniz; ASMATULU, Eylem. Superhydrophobic and self-cleaning electrospun microfibers from recycled styrofoam. **Results in Surfaces and Interfaces**, [S. l.], v. 9, p. 100086, 2022. DOI: 10.1016/j.rsufi.2022.100086.

JUNIOR, Sandro Rogério Kumineck; SILVEIRA, Victória Fonseca; GARCIA, Michele Cristina Formolo; APATI, Giannini Pasiznick; SCHNEIDER, Andréa Lima Dos Santos; PEZZIN, Ana Paula Testa. PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF HYDROPHOBIC FILTERS MADE OF VEGETABLE CELLULOSE. **Brazilian Journal of Development**, [S. l.], v. 7, n. 3, p. 21677–21695, 2021. DOI: 10.34117/bjdv7n3-061.

KIM, Han Bin; LEE, Woo Jin; CHOI, Seuk Cheun; LEE, Ki Bong; LEE, Myong Hwa. Preparation of PTFE-glass composite filter with low surface free energy by sandblasting. **Surfaces and Interfaces**, [S. l.], v. 26, n. January, p. 101381, 2021. DOI: 10.1016/j.surfin.2021.101381..

KOH, J. Justin; LIM, Gwendolyn J. H.; ZHOU, Xin; ZHANG, Xiwen; DING, Jun; HE, Chaobin. 3D-Printed Anti-Fouling Cellulose Mesh for Highly Efficient Oil/Water Separation Applications. **ACS Applied Materials and Interfaces**, [S. l.], v. 11, n. 14, p. 13787–13795, 2019. DOI: 10.1021/acsami.9b01753.

LEE, Eungjun; KIM, Do Hyun. 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**, [S. l.], v. 625, 2021. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2021.126927.

LI, Juling; TIAN, Juanhua; GAO, Yingtao; QIN, Rongrong; PI, Hemu; LI, Mengjie; YANG, Peng. All-natural superhydrophobic coating for packaging and blood-repelling materials. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 410, p. 128347, 2021. DOI: 10.1016/j.cej.2020.128347.

LIM, Chang Sheng; KUEH, Tze Cheng; SOH, Ai Kah; HUNG, Yew Mun. Engineered superhydrophilicity and superhydrophobicity of graphene-nanoplatelet coatings via thermal treatment. **Powder Technology**, [S. l.], v. 364, p. 88–97, 2020. DOI: 10.1016/j.powtec.2020.01.070.

LIN, Dehui; LIU, Zhe; SHEN, Rui; CHEN, Siqian; YANG, Xingbin. Bacterial cellulose in food industry: Current research and future prospects. **International Journal of Biological Macromolecules**, [S. l.], v. 158, p. 1007–1019, 2020. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.04.230.

LIU, Bing Ying; XUE, Chao Hua; AN, Qiu Feng; JIA, Shun Tian; XU, Miao Miao. Fabrication of superhydrophobic coatings with edible materials for super-repelling non-Newtonian liquid foods. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 371, n. February, p. 833–841, 2019. DOI: 10.1016/j.cej.2019.03.222.

MANOHARAN, Kapil; BHATTACHARYA, Shantanu. Superhydrophobic surfaces review: Functional application, fabrication techniques and limitations. **Journal of Micromanufacturing**, [S. l.], v. 2, n. 1, p. 59–78, 2019. DOI: 10.1177/2516598419836345.

MARIA, Leda; GOTTSCHALK, Fortes; CRISTINE DA SILVA, Monique; AGNELLI, Pires; OLIVEIRA, Holanda; FREITAS-SILVA, Otniel. **Produção de Celulose Bacteriana e suas**

Aplicações. Rio de Janeiro: Embrapa Agroindústria de Alimentos, 2021. Disponível em: www.embrapa.br/fale-conosco/sac.

MARMUR, Abraham. Superhydrophobic and superhygrophobic surfaces: From understanding non-wettability to design considerations. **Soft Matter**, [S. l.], v. 9, n. 33, p. 7900–7904, 2013. DOI: 10.1039/c3sm50881a.

MEURER, Igor Rosa; LANGE, Carla Christine; HUNGARO, Humberto Moreira; BELL, Maria José Valenzuela; ANJOS, Virgilio de Carvalho Dos; SILVA, Cleuber Antonio de Sá; PINTO, Miriam Aparecida de Oliveira. Quantification of whole ultra high temperature UHT milk waste as a function of packages type and design. **Journal of Cleaner Production**, [S. l.], v. 153, p. 483–490, 2017. DOI: 10.1016/j.jclepro.2016.10.172.

MOHSENI-SHAHRI, Fatemeh; MEHRZAD, Atiyeh; KHOSHBIN, Zahra; SARABI-JAMAB, Mahboobe; KHANMOHAMADI, Faezeh; VERDIAN, Asma. Polyphenol-loaded bacterial cellulose nanofiber as a green indicator for fish spoilage. **International Journal of Biological Macromolecules**, [S. l.], v. 224, p. 1174–1182, 2023. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2022.10.203.

NASCIMENTO, Elígenes Sampaio do. **Filmes nanocompósitos à base de celulose bacteriana e nanocristais de celulose**. 2018. 94f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2018.

NASCIMENTO, Eligenes S. et al. All-cellulose nanocomposite films based on bacterial cellulose nanofibrils and nanocrystals. **Food Packaging and Shelf Life**, [S. l.], v. 29, 2021. DOI: 10.1016/j.fpsl.2021.100715.

PADMANABHAN, Sanosh Kunjalukkal; PROTOPAPA, Carmelo; LICCIULLI, Antonio. Stiff and tough hydrophobic cellulose-silica aerogels from bacterial cellulose and fumed silica. **Process Biochemistry**, [S. l.], v. 103, p. 31–38, 2021. DOI: 10.1016/j.procbio.2021.02.010.

PANAITESCU, Denis Mihaela et al. Nanofibrous scaffolds based on bacterial cellulose crosslinked with oxidized sucrose. **International Journal of Biological Macromolecules**, [S. l.], v. 221, p. 381–397, 2022. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2022.08.189.

PAXIMADA, Paraskevi; KOUTINAS, Apostolos A.; SCHOLTEN, Elke; MANDALA, Ioanna G. Effect of bacterial cellulose addition on physical properties of WPI emulsions. Comparison with common thickeners. **Food Hydrocolloids**, [S. l.], v. 54, p. 245–254, 2016. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2015.10.014.

PEREIRA, André Luís Sousa; FEITOSA, Judith Pessoa Andrade; MORAIS, João Paulo Saraiva; ROSA, Morsyleide de Freitas. Bacterial cellulose aerogels: Influence of oxidation and silanization on mechanical and absorption properties. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 250, 2020. DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.116927.

PERRY, Carole C.; KEELING-TUCKER, Tracey. Model studies of colloidal silica precipitation using biosilica extracts from *Equisetum telmateia*. **Colloid and Polymer Science**, [S. l.], v. 281, n. 7, p. 652–664, 2003. DOI: 10.1007/s00396-002-0816-7.

PONTES, Evellheyn Rebouças. **Aerogel de celulose bacteriana silanizada incorporado de óleos naturais como potencial curativo dérmico**. 2020. 86f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2020.

PRADO, Alexandre G. S.; AIROLDI, Claudio. Different neutral surfactant template extraction routes for synthetic hexagonal mesoporous silicas. **Journal of Materials Chemistry**, [S. l.], v. 12, n. 12, p. 3823–3826, 2002. DOI: 10.1039/b204060c.

PRADO, Alexandre G. S.; FARIA, Elaine A.; PADILHA, Pedro M. Aplicação e modificação química da sílica gel obtida de areia. **Quim. Nova**, [S. l.], v. 28, n. 3, p. 544–547, 2005.

QIN, Yan; LIU, Yunpeng; ZHANG, Xin; LIU, Jun. Development of active and intelligent packaging by incorporating betalains from red pitaya (*Hylocereus polyrhizus*) peel into starch/polyvinyl alcohol films. **Food Hydrocolloids**, [S. l.], v. 100, p. 105410, 2020. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2019.105410.

RAHMAN, Sazzadur; CHOWDHURY, Devasish. Guar gum-sodium alginate nanocomposite film as a smart fluorescence-based humidity sensor: A smart packaging material. **International Journal of Biological Macromolecules**, [S. l.], v. 216, p. 571–582, 2022. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2022.07.008.

RAMBABU, K.; BHARATH, G.; BANAT, Fawzi; SHOW, Pau Loke; COCOLETZI, Heriberto Hernández. Mango leaf extract incorporated chitosan antioxidant film for active food packaging. **International Journal of Biological Macromolecules**, [S. l.], v. 126, p. 1234–1243, 2019. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2018.12.196.

RANGARAJ, Vengatesan M.; RAMBABU, K.; BANAT, Fawzi; MITTAL, Vikas. Natural antioxidants-based edible active food packaging: An overview of current advancements. **Food Bioscience**, [S. l.], v. 43, p. 101251, 2021. DOI: 10.1016/j.fbio.2021.101251.

RIahi, Zohreh; PRIYADARSHI, Ruchir; RHIM, Jong Whan; LOTFALI, Ensieh; BAGHERI, Reza; PIRCHERAGHI, Gholamreza. Alginate-based multifunctional films incorporated with sulfur quantum dots for active packaging applications. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, [S. l.], v. 215, p. 112519, 2022. a. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2022.112519.

RIahi, Zohreh; RHIM, Jong Whan; BAGHERI, Reza; PIRCHERAGHI, Gholamreza; LOTFALI, Ensieh. Carboxymethyl cellulose-based functional film integrated with chitosan-based carbon quantum dots for active food packaging applications. **Progress in Organic Coatings**, [S. l.], v. 166, p. 106794, 2022. b. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2022.106794.

ROSA, Morsyleide de Freitas; GOIANA, Mayara Lima; PEREIRA, André Luís Sousa; MORAIS, João Paulo Saraiva. **Emulsões Estabilizadas por Celulose Bacteriana Nanofibrilada: Efeito do Grau de Oxidação**. Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 2020. Disponível em: www.embrapa.br/agroindustria-tropical.

RUZI, Mahmut; CELIK, Nusret; ONSSES, M. Serdar. Superhydrophobic coatings for food packaging applications: A review. **Food Packaging and Shelf Life**, [S. l.], v. 32, p. 100823, 2022. DOI: 10.1016/j.fpsl.2022.100823.

SAJI, Viswanathan S. Wax-based artificial superhydrophobic surfaces and coatings. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [S. l.], v. 602, 2020. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2020.125132.

SALAS, Carlos; NYPELÖ, Tiina; RODRIGUEZ-ABREU, Carlos; CARRILLO, Carlos; ROJAS, Orlando J. Nanocellulose properties and applications in colloids and interfaces. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, [S. l.], v. 19, n. 5, p. 383-396, 2012 2014. DOI: 10.1016/j.cocis.2014.10.003.

SCHMIDT, Maike Christiane; MÜLLER, Michaela; OEHR, Christian; HIRTH, Thomas. Influence of semi-solid fluid's surface tension and rheological properties on the residues at packaging materials. **Journal of Food Engineering**, [S. l.], v. 108, n. 1, p. 211–215, 2012. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2011.02.022.

SETH, Malobi; JANA, Sunirmal. Development of superhydrophobic coating from biowaste and natural wax. **Materials Today: Proceedings**, [S. l.], v. 52, n. 3, p. 1422–1428, 2021. DOI: 10.1016/j.matpr.2021.11.159.

SHAHMOHAMMADI JEBEL, Fereshteh; ALMASI, Hadi. Morphological, physical, antimicrobial and release properties of ZnO nanoparticles-loaded bacterial cellulose films. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 149, p. 8–19, 2016. DOI: 10.1016/j.carbpol.2016.04.089.

SHAO, Chuang; JIANG, Mingliang; ZHANG, Jingpeng; ZHANG, Qingshuo; HAN, Liping; WU, Yuzhang. Construction of a superhydrophobic wood surface coating by layer-by-layer assembly: Self-adhesive properties of polydopamine. **Applied Surface Science**, [S. l.], v. 609, p. 155259, 2023. DOI: 10.1016/j.apsusc.2022.155259.

SHEN, Tianyu; FAN, Shumin; LI, Yuanchao; XU, Guangri; FAN, Wenxiu. Preparation of Edible Non-wettable Coating with Soybean Wax for Repelling Liquid Foods with Little Residue. **Materials**, [S. l.], v. 13, n. 15, p. 3308–3323, 2020.

SILVA, Rafael Gleymir Casanova da. **Desenvolvimento e caracterização de revestimento super-hidrofóbico em liga de alumínio 5052 para aplicações de autolimpeza, resistência à corrosão e anti-biofouling**. 2018. 91f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Pernambuco, Recife, 2018.

SINGH, Arun K. Surface engineering using PDMS and functionalized nanoparticles for superhydrophobic coatings: Selective liquid repellence and tackling COVID-19. **Progress in Organic Coatings**, [S. l.], v. 171, p. 107061, 2022. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2022.107061.

SUKHAVATTANAKUL, Pongpat; MANUSPIYA, Hathaikarn. Fabrication of hybrid thin film based on bacterial cellulose nanocrystals and metal nanoparticles with hydrogen sulfide gas sensor ability. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 230, p. 115566, 2020. DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.115566.

TAIPINA, Márcia de Oliveira. **Nanocristais de celulose: obtenção, caracterização e modificação de superfície**. 2012. 89f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.

TEKIN, Esra; MAZI, Işıl Barutçu; TÜRE, Hasan. Time temperature indicator film based on alginate and red beetroot (*Beta vulgaris* L.) extract: in vitro characterization. **Ukrainian Food Journal**, [S. l.], v. 9, n. 2, p. 344–360, 2020. DOI: 10.24263/2304.

TENG, Yuhong; WANG, Yufeng; SHI, Baoying; CHEN, Yunzhi. Facile preparation of economical, eco-friendly superhydrophobic surface on paper substrate with excellent mechanical durability. **Progress in Organic Coatings**, [S. l.], v. 147, p. 105877, 2020. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2020.105877.

TORUN, Ilker; RUZI, Mahmut; ER, Fatmanur; ONSSES, M. Serdar. Superhydrophobic coatings made from biocompatible polydimethylsiloxane and natural wax. **Progress in Organic Coatings**, [S. l.], v. 136, 2019. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2019.105279.

VILLOTA, Ricardo; HAWKES, James G. Food applications and the toxicological and nutritional implications of amorphous silicon dioxide. **C R C Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, [S. l.], v. 23, n. 4, p. 289–321, 1986. DOI: 10.1080/10408398609527428.

WAN, Xiaofang; HE, Qian; WANG, Xinying; LIU, Mengzhen; LIN, Saiting; SHI, Rongxiang; TIAN, Junfei; CHEN, Guangxue. Water-soluble chitosan-based indicator label membrane and its response behavior to carbon dioxide. **Food Control**, [S. l.], v. 130, p. 108355, 2021. DOI: 10.1016/j.foodcont.2021.108355.

WANG, Daheng; HUANG, Jinxia; GUO, Zhiguang. Tomato-lotus inspired edible superhydrophobic artificial lotus leaf. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 400, p. 125883, 2020. DOI: 10.1016/j.cej.2020.125883.

WANG, Taoran; ZHAO, Yanyun. Fabrication of thermally and mechanically stable superhydrophobic coatings for cellulose-based substrates with natural and edible ingredients for food applications. **Food Hydrocolloids**, [S. l.], v. 120, n. May, p. 106877, 2021. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2021.106877.

WANG, Xin; WANG, Bing Bing; YANG, Wei; ZHAO, Qi; XU, Zhi Ming; YAN, Wei Mon. Fabrication of stable and versatile superhydrophobic PTFE coating by simple electrodeposition on metal surface. **Progress in Organic Coatings**, [S. l.], v. 172, p. 107090, 2022. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2022.107090.

WANG, Yihui; LIU, Qing; YANG, Yueyue; QIU, Chao; JIAO, Aiquan; JIN, Zhengyu. Fabrication of a double-network high internal phase emulsion gel stabilized by bacterial cellulose nanofibrils: Enhancement of heat stability and 3D printing. **Food Hydrocolloids**, [S. l.], v. 143, p. 108872, 2023. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2023.108872.

WEN, Yanyi; LIU, Jia; JIANG, Lei; ZHU, Zhongjie; HE, Suirui; HE, Shu; SHAO, Wei. 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**, [S. l.], v. 29, p. 100709, 2021. DOI: 10.1016/j.fpsl.2021.100709.

WENG, Can; WANG, Fei; ZHOU, Mingyong; YANG, Dongjiao; JIANG, Bingyan. Fabrication of hierarchical polymer surfaces with superhydrophobicity by injection molding

from nature and function-oriented design. **Applied Surface Science**, [S. l.], v. 436, p. 224–233, 2018. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.11.268.

WENZEL, Robert N. Resistance of solid surfaces to wetting by water. **Industrial and Engineering Chemistry**, [S. l.], v. 28, n. 8, p. 988–994, 1936. DOI: 10.1021/ie50320a024.

WIKSTRÖM, Fredrik et al. Packaging Strategies That Save Food: A Research Agenda for 2030. **Journal of Industrial Ecology**, [S. l.], v. 23, n. 3, p. 532–540, 2018. DOI: 10.1111/jiec.12769.

WOHNER, Bernhard; PAUER, Erik; HEINRICH, Victoria; TACKER, Manfred. Packaging-Related Food Losses and Waste: An Overview of Drivers and Issues. **Sustainability**, [S. l.], v. 11, n. 1, p. 264, 2019. DOI: 10.3390/su11010264.

WU, Shuai; NING, Dengwen; XU, Dezhong; CHENG, Yanan; MONDAL, Ajoy Kanti; ZOU, Qiuxia; ZHU, Hongyi; HUANG, Fang. Preparation and characterization of super hydrophobic aerogels derived from tunicate cellulose nanocrystals. **Carbohydrate Research**, [S. l.], v. 511, 2022. DOI: 10.1016/j.carres.2021.108488.

WU, Yilan; LI, Yan; LI, Bin; ZHANG, Yangyang; WU, Yuehan; LIU, Shilin. Effect of surface charge density of bacterial cellulose nanofibrils on the properties of O/W Pickering emulsions co-stabilized with gelatin. **Food Hydrocolloids**, [S. l.], v. 138, p. 108447, 2023. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2022.108447.

YE, Hui; ZHU, Liqun; LI, Weiping; LIU, Huicong; CHEN, Haining. Simple spray deposition of a water-based superhydrophobic coating with high stability for flexible applications. **Journal of Materials Chemistry A**, [S. l.], v. 5, n. 20, p. 9882–9890, 2017. DOI: 10.1039/c7ta02118f.

YOUNG, Thomas. III. An essay on the cohesion of fluids. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, [S. l.], v. 95, p. 65–87, 1805.

YU, Fuyou; WANG, Kun; LI, Hui; PENG, Lincai. Superhydrophobic and ethylene scavenging paper doped with halloysite nanotubes for food packaging applications. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [S. l.], v. 656, p. 130457, 2023. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2022.130457.

ZHAI, Xichuan; LIN, Dehui; LIU, Dongjie; YANG, Xingbin. Emulsions stabilized by nanofibers from bacterial cellulose: New potential food-grade Pickering emulsions. **Food Research International**, [S. l.], v. 103, p. 12–20, 2018. DOI: 10.1016/j.foodres.2017.10.030.

ZHANG, Xiaoyan; LIAN, Huan; SHI, Jingying; MENG, Wenbo; PENG, Yong. 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**, [S. l.], v. 148, p. 1242–1250, 2020. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.11.108.

ZHANG, Yiwen; BI, Jingran; WANG, Siqi; CAO, Qiping; LI, Yao; ZHOU, Jinghui; ZHU, Bei Wei. Functional food packaging for reducing residual liquid food: Thermo-resistant edible super-hydrophobic coating from coffee and beeswax. **Journal of Colloid and Interface Science**, [S. l.], v. 533, p. 742–749, 2019. DOI: 10.1016/j.jcis.2018.09.011.

ZHANG, Zheng; SÈBE, Gilles; RENTSCH, Daniel; ZIMMERMANN, Tanja; TINGAUT, Philippe. Ultralightweight and flexible silylated nanocellulose sponges for the selective removal of oil from water. **Chemistry of Materials**, [S. l.], v. 26, n. 8, p. 2659–2668, 2014. DOI: 10.1021/cm5004164.

ZHANG, Zheng; TINGAUT, Philippe; RENTSCH, Daniel; ZIMMERMANN, Tanja; SEBE, Gilles. Controlled Silylation of Nanofibrillated Cellulose in Water: Reinforcement of a Model Polydimethylsiloxane Network. **ChemSusChem**, [S. l.], v. 8, p. 2681–2690, 2015. DOI: 10.1002/cssc.201500525.

ZHAO, Xia; HU, Tao; ZHANG, Junping. Superhydrophobic coatings with high repellency to daily consumed liquid foods based on food grade waxes. **Journal of Colloid and Interface Science**, [S. l.], v. 515, p. 255–263, 2018. DOI: 10.1016/j.jcis.2018.01.034.

ZHOU, Libang; FU, Jingchao; BIAN, Luyao; CHANG, Tingting; ZHANG, Chong. Preparation of a novel curdlan/bacterial cellulose/cinnamon essential oil blending film for food packaging application. **International Journal of Biological Macromolecules**, [S. l.], v. 212, p. 211–219, 2022. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2022.05.137.

ZHOU, Ting et al. Hydrogen-bonding topological remodeling modulated ultra-fine bacterial cellulose nanofibril-reinforced hydrogels for sustainable bioelectronics. **Biosensors and Bioelectronics**, [S. l.], v. 231, p. 115288, 2023. DOI: 10.1016/j.bios.2023.115288.

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 nanoparticles of food silicon dioxide (BW/BCn- SiO₂). The morphology of bacterial cellulose nanofibrils shows a strong reaction with SiO₂ aggregated on the surface of the cellulosic material. The FTIR results confirm the efficiency of the functionalization. In addition, the functionalized material presents less thermal degradation. BW/BCn- SiO₂, with a contact angle of 153° and a slip angle of 3°, features Cassie-Baxter-compatible micro/nanoscale roughness, self-cleaning properties, low-temperature storage stability, excellent adhesion and mechanical durability even after several treatments, considered non-toxic and with remarkable performance in repelling liquid foods with high viscosity, such as honey, yogurt and chocolate

sauce. This work highlights the importance of innovations in food packaging that impact food waste, through superhydrophobic, ecological and safe 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].

Given that dealing with food waste is considered a rational approach to pressing issues such as economic losses, food insecurity, environmental pollution and water scarcity [14]. These last two problems can be solved using superhydrophobic coatings through the ease of recycling food containers, eliminating high water consumption and numerous washing steps

with detergents that accumulate in the environment [6]. Since, according to Aadnan et al., one of the most prominent causes for the reduction of the planet's water reserves are the irresponsible disposals carried out by industries in the planet's natural water resources [15].

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° [16]. 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° [17].

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 [18]. 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 [16,19–21]. At the nanometer scale, silica nanoparticles [22], cellulose and derivatives of plant origin [17], and lysozyme [23], among others, have been used 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 [24]. It is obtained due to fermentative processes, in nutrient-rich media, by bacteria of the genus *Agrobacterium*, *Rhizobium*, *Sarcina* and *Komagataeibacter*. However, it can also be obtained from a secondary process during the production of fermented drinks [25]. The drink is formed through a fermentation of green or black tea, with sucrose and a symbiotic consortium of bacteria and yeasts, called SCOBY (Symbiotic Consortium of Bacteria and Yeasts) [26]. In the fermented beverage industry, this cellulosic film formed is considered a discarded byproduct [27].

However, it has a high concentration of hydroxyl groups, which makes it very hydrophilic and limits its application [28,29]. 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 [30]. This technique is called silanization. In this study, silicon dioxide (SiO_2) 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), a by-product generated in the production of fermented beverages, 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 with 0.2-0.7 µm of particle size.

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 min 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. [31]. 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. Defibrillation

BC was subjected to defibrillation following the method developed by Andrade et al. [32]. 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. Defibrillation was performed in a colloidal mill (Meteor Rex Inox I-V-N) with recirculation for 10 min.

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 2 M lactic acid solution.

2.4.1. Silanization

The silanization process was based on Zhang et al. and Pereira et al., with modifications [30,31]. Dissolution of 2% w / v SiO₂ in water was carried out under continuous stirring (450 rpm) for 1 h. It was then added to the pH adjusted BCn suspension, in a 1:1 ratio. The mixture was left for 2 h with vigorous stirring. Finally, the suspension BCn-SiO₂ 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 µHg and a temperature of -100 to -30 °C for 48 h.

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 and thermogravimetry (TGA), with heating from 10 to 750 °C, was carried out under an oxygen atmosphere, with a gas flow of 50 mL min⁻¹, heating rate of 10 °C min⁻¹ [33]. The surface morphology of the nanofibrils was analyzed using 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 [34]. The crystalline structure of the samples was analyzed by 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 [35]. 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 functionalized bacterial cellulose nanofibrils (BCn-SiO₂) 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 (C). 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 beeswax (BW) and functionalized bacterial cellulose nanofibrils (BCn-SiO₂) on the composition of superhydrophobic coatings.

Treatments	Variables (%)	
	BW	BCn-SiO ₂
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)

* (C) indicate the central points of the experimental design.

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., with modifications [21]. The BCn concentration with and without functionalization is related to the weight in grams of the beeswax. Briefly, the materials were added into a round bottom flask heated at 80 °C until the wax were completely melted. Then, 100 mL of 95% absolute ethyl alcohol was added and, after heating for 5 min, the solution was subjected to ultrasonic treatment (Hielscher, model UP400S) at a nominal power of 400 W for 3 min. 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) [36].

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 [37].

The whiteness index (WI) and the yellowness index (YI) were calculated using the following Eq. 3 and 4 according to ASTM E313-00 [38]:

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

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

The opacity of the coated surfaces was evaluated using the methodology adopted by Paschoalick et al. [39]. 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. [40]. *Artemia salina* nauplii were exposed to three different coating concentrations (10, 100, and 1000 $\mu\text{g mL}^{-1}$) for 48 h. 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 $24\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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 [41]. 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 (Dexter) 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. The results were obtained through the calculated average of 3 drops in each specimen of the triplicate.

2.8.3.3. Thermal stability

A method studied by Wang and Zhao was used to evaluate the thermal stability of the samples [17]. The surfaces were tested at $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 30 min to evaluate their stability at high temperatures. For cold stability, the surfaces were stored in a freezer at a temperature of $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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 $^{\circ}$ 240 grit sandpaper under a weight of 200 g and at 6 cm [23].

To evaluate the adhesion of the coatings, the methodology according to ASTM D3359-95 was applied [42]. 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. [43]. The samples were immersed in water (neutral pH), acid solution (pH = 1), and alkaline solution (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 capacity of the coatings was determined according to the method by Shao et al., being a qualitative analysis [44]. Silica sand with a particle size of about 20-100 μm was deposited on the coated glass slides, and then drops of water were deposited to rinse the surface of the silica sand.

2.9. Statistical analysis

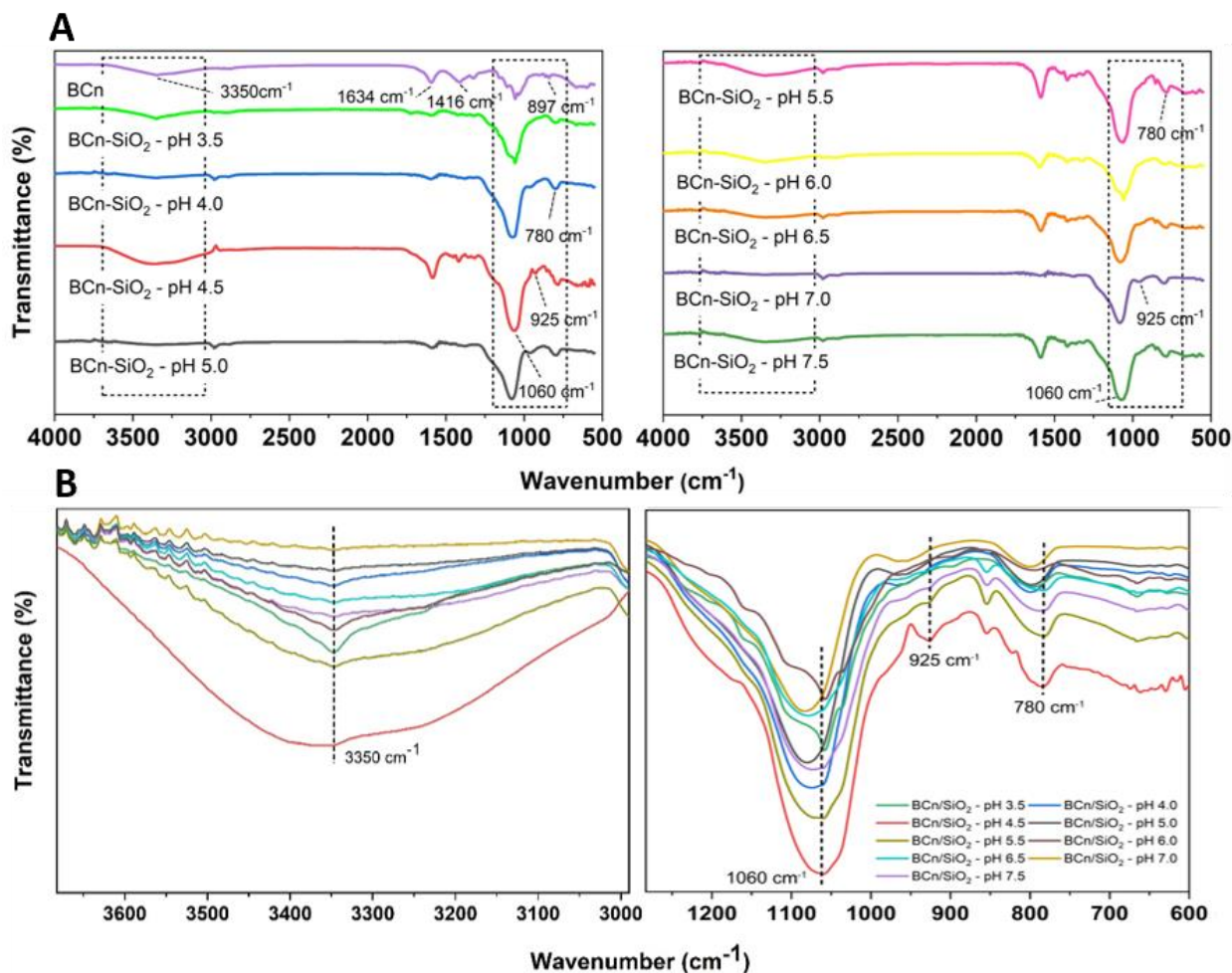
Experimental data were analyzed using Statistica software version 12.0 (Statsoft, Inc., Tulsa, OK, USA). An analysis of variance (ANOVA) was created and the effect coefficients and regression for individual linear, quadratic, and interaction terms were determined. The significance of all parameters was 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. 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).

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).



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, the one 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 $\text{—CH}_2\text{OH}$ group at C_6 in cellulose and represents the crystalline structure of cellulose. The band at 897 cm^{-1} , characteristic of $\beta\text{-D-glucoside}$, shows the vibration of amorphous cellulose [45–47].

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 —CH_3 silane bending, out-of-plane deformation) at 925 cm^{-1} (Si—OH stretching), at 1060 cm^{-1} (Si—O—Si , silanol groups) and at 3350 cm^{-1} (elongation of Si—OH groups) [48,49]. These are attributed to the covalent bonds between the hydroxyl groups and silane present in the bacterial cellulose, indicating the functionalization [50]. The band at 925 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.

Table 2. Study of the intensity ratios of bands indicative of functionalization with SiO₂ at pH 4.5, 5.5 and 7.5 and analysis of the proportionality between the respective intensity ratios.

Reason between band intensity			Proportional increase/decrease between the band intensity ratios		
pH 4.5	pH 5.5	pH 7.5	pH 4.5/ pH 5.5	pH 4.5/ pH 7.5	pH 5.5/ pH 7.5
R _{3350,1060} : 0.21	R _{3350,1060} : 0.16	R _{3350,1060} : 0.12	P _{3350,1060} : 1.34	P _{3350,1060} : 1.78	P _{3350,1060} : 1.33
R _{3350,925} : 0.65	R _{3350,925} : 0.63	R _{3350,925} : 0.49	P _{3350,925} : 1.04	P _{3350,925} : 1.33	P _{3350,925} : 1.27
R _{3350,780} : 0.46	R _{3350,780} : 0.43	R _{3350,780} : 0.35	P _{3350,780} : 1.08	P _{3350,780} : 1.32	P _{3350,780} : 1.22
R _{1060,925} : 3.10	R _{1060,925} : 3.97	R _{1060,925} : 4.14	P _{1060,925} : 0.78	P _{1060,925} : 0.75	P _{1060,925} : 0.96
R _{1060,780} : 2.20	R _{1060,780} : 2.72	R _{1060,780} : 2.97	P _{1060,780} : 0.81	P _{1060,780} : 0.74	P _{1060,780} : 0.91
R _{925,780} : 0.71	R _{925,780} : 0.68	R _{925,780} : 0.72	P _{925,780} : 1.04	P _{925,780} : 0.99	P _{925,780} : 0.96

Figure 1B highlights the bands formed after the formation of chemical reactions between BCn and SiO₂ under different pH conditions. Comparing the spectra obtained by varying the pH during the BCn modification process, it is possible to observe that new bands appeared at pH 4.5, pH 5.5 and pH 7.5. Thus, Table 2 presents the study of the intensity of the bands formed after functionalization with SiO₂ at these pHs, through the analysis of the intensity ratios and proportions of increase or decrease between the IR spectra of the functionalized nanofibrils. The bands referring to the covalent bonds between the hydroxyl groups and the silanols (925 cm⁻¹ and 3350 cm⁻¹) present higher intensity ratio values with the other bands characteristic of functionalization at pH 4.5. This indicates that this pH favors the availability of silanol species that interact with the cellulosic material, obtaining stronger bonds between the chemical groups responsible for functionalization with silicon and, thus, providing the necessary hydrophobization to bacterial cellulose [30]. The ideal pH for the precipitation of silica as a colloid is close to 4.5. In this case, surface phenomena occur naturally, such as adsorption, which promotes the adhesion of fluid molecules to a surface through covalent bonds [51], which explains the more pronounced bands at this pH in relation to others. In this sense, the study carried out by Zhang et al., corroborated by Pereira et al., details the efficiency of the hydrophobization process of bacterial cellulose at pH 4.0 using methyltrimethoxysilane as a

silicon derivative. The results show that, in an acidic environment, the material produced presents high hydrophobicity, greater thermal and mechanical stability, as there is a maximization of the concentration of silanol available to interact with the cellulosic substrate [50,31].

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) [52]. 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 3).

Table 3. Experimental design for superhydrophobic coatings with the respective variables, beeswax (BW) and functionalized bacterial cellulose nanofibrils (BCn-SiO₂), and response values, contact angle (CA) and slip angle (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 ($p < 0.05$).

* (C) indicate the central points of the experimental design.

The regression models for the contact angle (CA) and slip angle (SA) variables are presented by Eq. 6 and 7, and the analysis of variance (ANOVA) for the adjusted models is presented in Tables 4 and 5. In the equations, terms in bold indicate significance with a confidence level of 95%. The F test results (F value) for the variables are significant and the Tukey test results also show the adequacy of the adjusted models ($p < 0.05$). Furthermore, the R² values were greater than 0.85, which makes 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 4 – Analysis of variance (ANOVA) for the contact angle 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 5 – Analysis of variance (ANOVA) for the slip angle response.

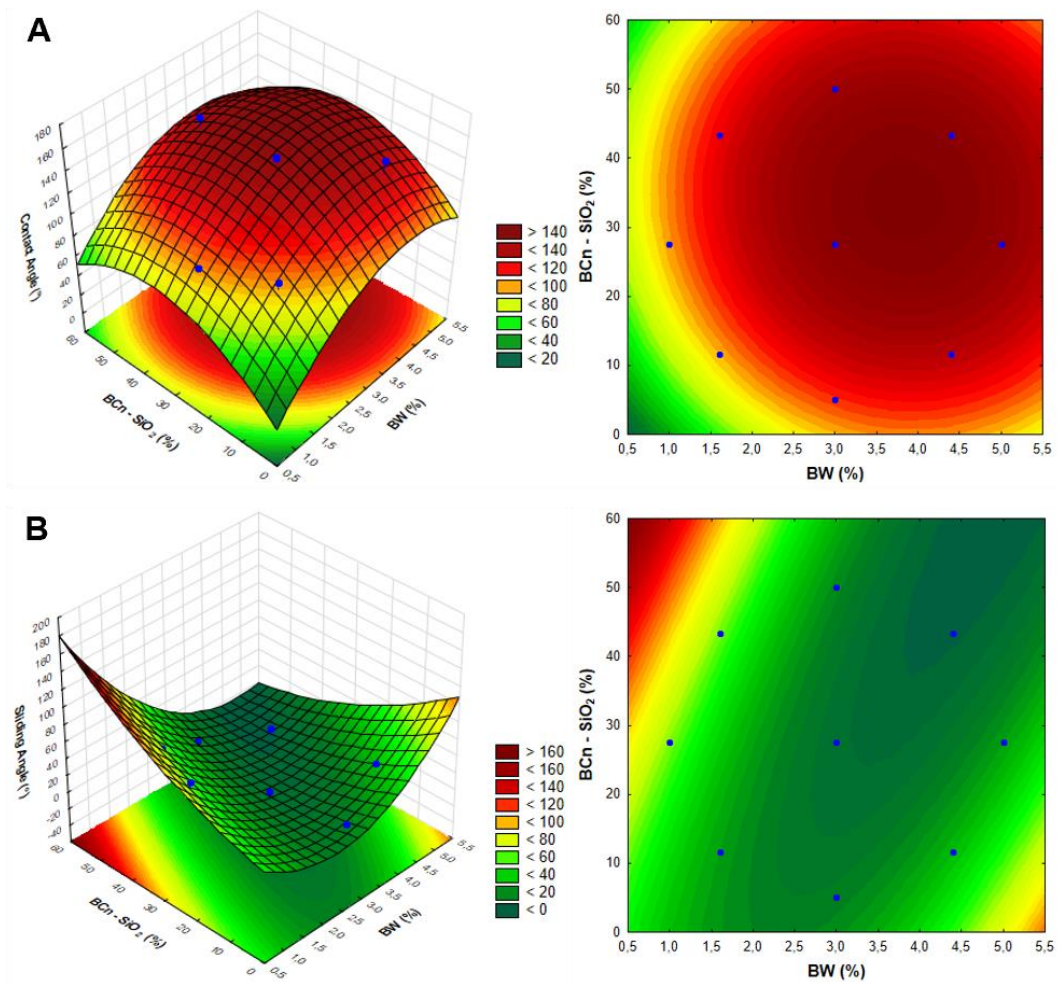
Source of variation	Sum square	Degrees of freedom	Mean square	F value	R ²
Regression	5112.684	5	1022.537	17.969	0.947
Error	284.528	5	56.906		
Total SS	5397.212	10			
F _{tabled} (95%)				F _{5,5} = 5.05	

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°, 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.

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.

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



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 [inte- (CH₂)] [53]. 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 [17,54]. 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

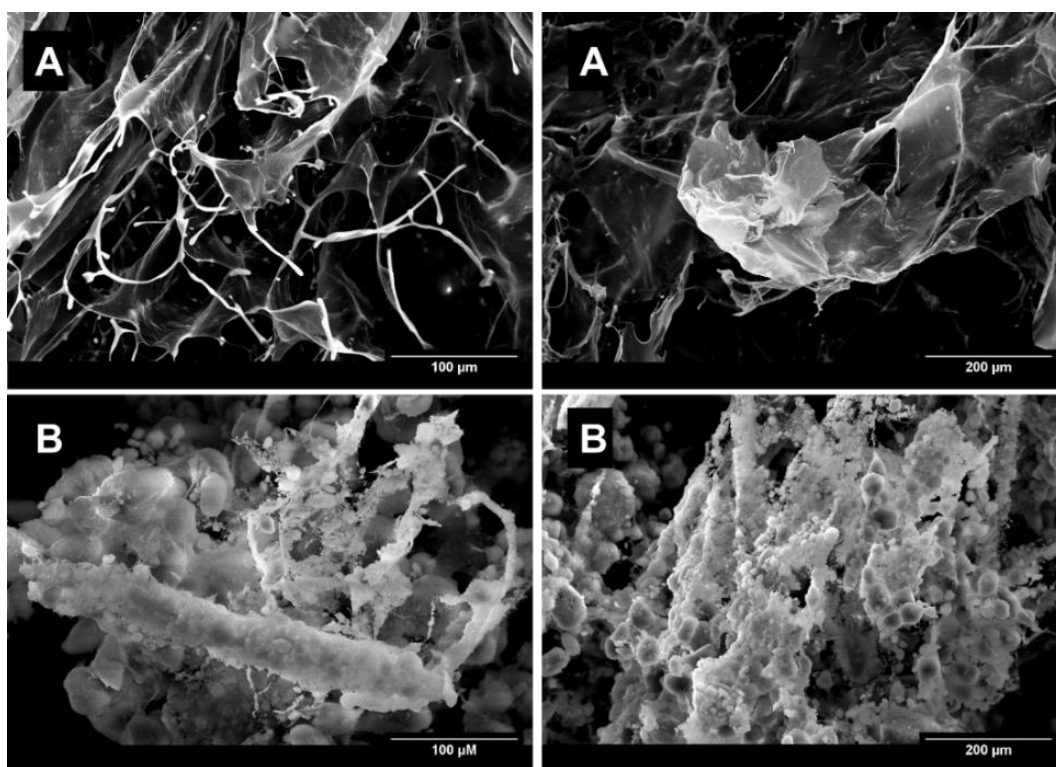
key factor for increasing the roughness of the material in these tests. Although its concentration is related to the total amount of wax added, the same amount of wax was added in tests 1 and 3, but there was a difference in the amounts of functionalized bacterial nanofibrils. In experiment 3, 43.4% 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 bacterial cellulose nanofibrils

3.3.1. Scanning electron microscopy (FEG-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.



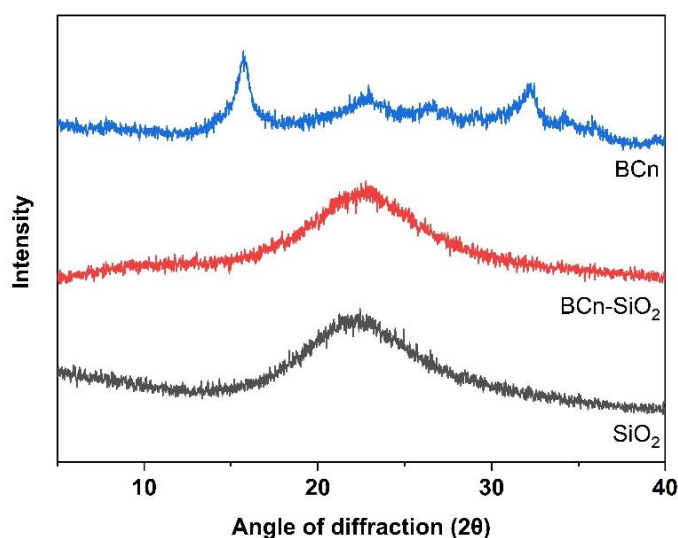
Pure BC nanofibrils exhibit a typical web-like three-dimensional fibril network structure, with fiber diameter on the order of nanometers and length on the order of micrometers, as shown by Chiaoprakobkij et al. [55] (Fig. 5A). The SEM images of the functionalized nanofibrils (Fig. 5B) clearly show the incorporation of SiO₂ particles 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. [56] 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 [57]. 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 SiO_2 are shown in Fig. 4. It is shown that the observed characteristic diffraction peaks of BCn at 2θ of 15.7° and 32.2° disappeared after functionalization [33,49]. The only diffraction peak found in BCn- SiO_2 was 22.5° , which was intensified by the SiO_2 grafted and adhered to the entire surface of the nanofibrils, a peak also found in the food-grade SiO_2 used in this study. The 2θ diffraction peaks at 15.7° , 22.5° , and 32.2° were attributed to crystallographic planes of 101 (amorphous region), 200 (crystalline region) and 004 (crystalline region), respectively and indicate the presence of type Ia (triclinic) cellulose predominant in bacterial cellulose [33,57].

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of BCn, BCn- SiO_2 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 reducing the crystalline area of the functionalized material. Methyltrimethoxysilane, 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 [58].

3.3.3. Thermogravimetric analysis (TGA)

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

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 [59]. 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 6). This may have occurred due to the greater crystallinity of bacterial cellulose [60]. But the latter refers to the decomposition of inorganic material.

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

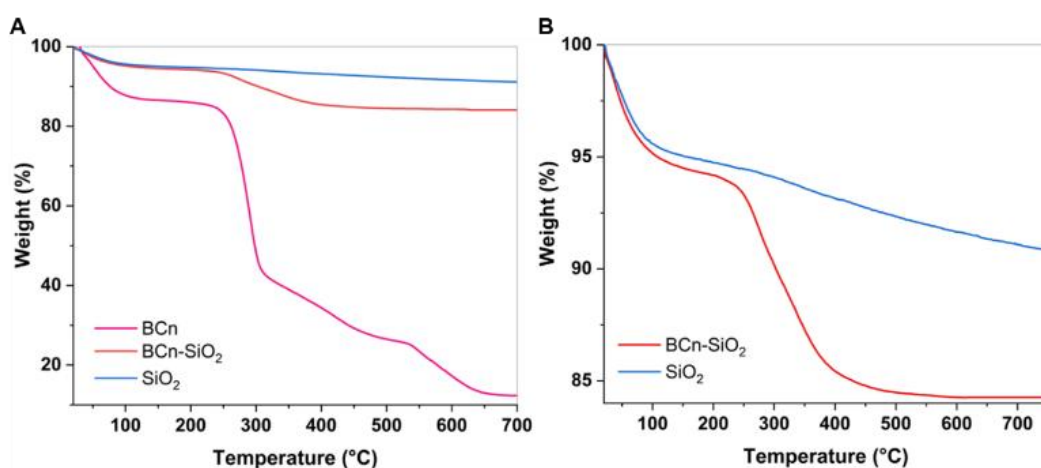


Table 6. Thermogravimetry data for BCn, BCn-SiO₂ and SiO₂.

Treatments	T_{onset} (°C)	1st event		2st event		3st event	Residual mass (%)
		Temp.	L.W	Temp.	L.W	Temp.	
		(°C)*	(%)*	(°C)*	(%)*	(°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

*Temperature; *Lost weight

It can be observed that SiO₂ decomposes little in this temperature range, with only a single degradation event, the same observed by Luo et al. [61]. 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 [62].

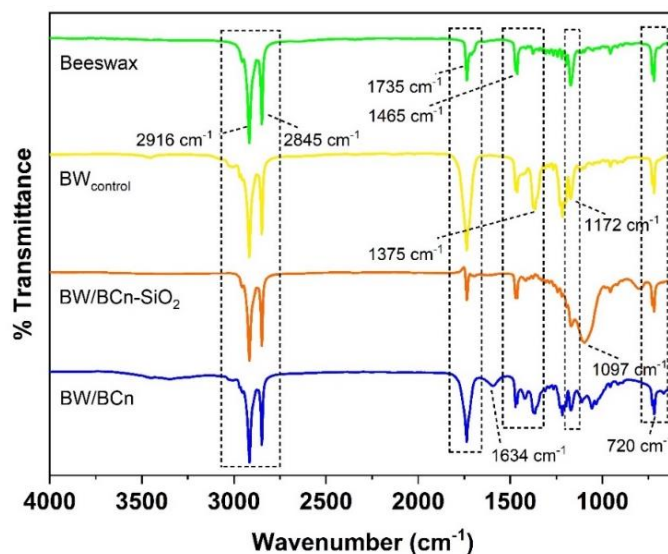
From the residual mass of the samples, it can be concluded that SiO₂ and functionalized BCn are more thermally stable than BCn, since it presented the lowest residual mass among the treatments. The increase in the thermal stability of BCn-SiO₂ was due to the silicon particles agglomerated on the surfaces 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 [63]. 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 [64]. Together with beeswax, the spectra of BW_{control}, BW/BCn-SiO₂, and BW/BCn coatings are compared (Fig. 6).

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



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 CH_2 (methylene group) [63,65], 1735 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$ stretching), 1375 cm^{-1} (symmetrical folding of CH_3) and 1172 cm^{-1} ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$ stretching) [64,66,67].

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 1097 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 [46,48]. This explains that the interaction between beeswax and BCn, with or without functionalization, only occurs physically, implying the absence of new chemical bonds [65].

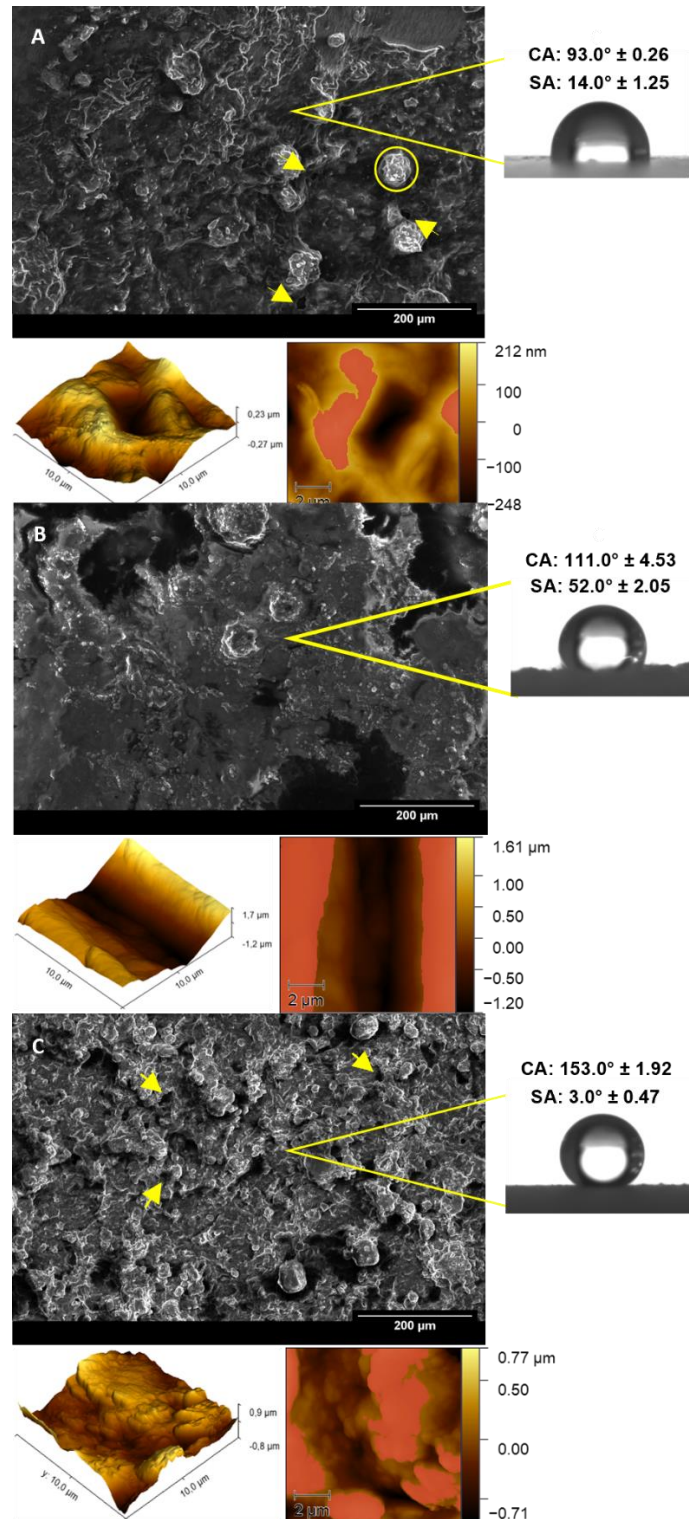
3.4.2. Morphology and wettability of surfaces

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 [68,69]. The layer of beeswax coating applied over the glass has a thickness of 0.108 mm and 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 [17]. However, it was 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. Thus, the thickness of the material was greater than that of the

other coatings, 0.413 mm. This behavior was determinant to present a higher roughness value for this treatment.

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.



This behavior can also be observed in the 2D image, where the areas in red indicate peaks that have sizes greater than 100 nm. 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.

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 and the mean coating layer thickness was 0.202 mm. Therefore, the water repellency of the coating is due to the rough surface generated in the hierarchical structure of the composite material [20]. The above findings were also noted by Yu et al. designing a superhydrophobic surface formed by polydopamine (PDA) particles and halloysite nanotubes. The materials were required to form a rough structure at the micro/nano scale and thus achieve a superhydrophobic modification [70]. The same occurred in the study by Ruan et al. with superhydrophobic paper. The results indicated that PDA particles played an important role in the development of a micro/nanoscale hierarchical structure on the fiber surface [71].

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 [68]. 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 [34]. The average values of contact angles after temperature and pH variation are shown in Table 6. 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 and Table 7). 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 [17]. Furthermore, even after the application of zein/pectin backing layers and precipitated calcium carbonate, the coatings still showed instability under high temperatures.

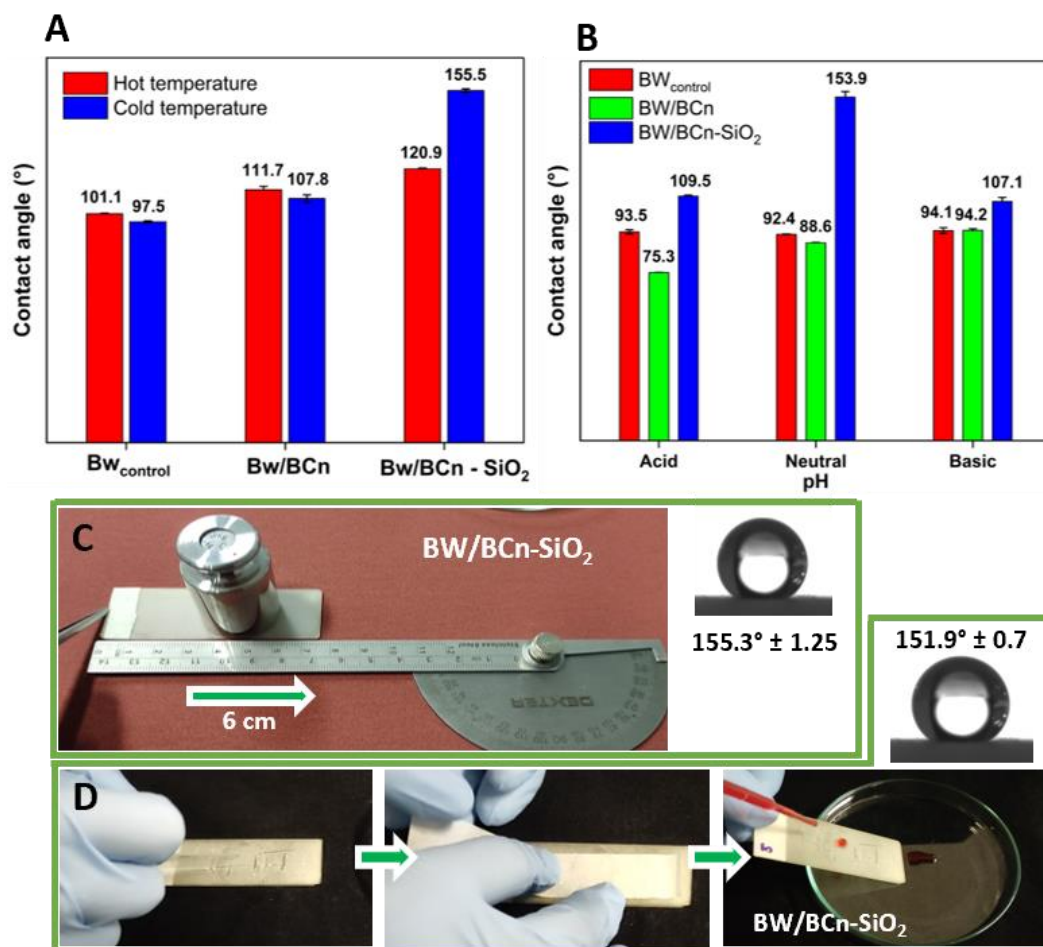
Table 7. BW_{control}, BW/BCn and BW/BCn-SiO₂ contact angle values after thermal stability and pH fluctuations.

Treatments	Thermal stability		pH fluctuations		
	85 °C	5 °C	Acid	Neutral	Basic
BW _{control}	101.1 ± 0.49 ^c	97.5 ± 0.85 ^c	93.5 ± 1.65 ^b	92.4 ± 0.25 ^b	94.1 ± 1.27 ^b
BW/BCn	111.7 ± 2.99 ^b	107.8 ± 3.27 ^b	75.3 ± 0.15 ^c	88.6 ± 0.35 ^b	94.2 ± 0.70 ^b
BW/BCn-SiO ₂	120.9 ± 0.84 ^a	155.5 ± 1.46 ^a	109.5 ± 0.81 ^a	153.9 ± 4.27 ^a	107.1 ± 1.85 ^a

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

Coatings containing bacterial cellulose showed a decrease in hydrophobicity when exposed to extremely acidic and basic pH conditions (Fig. 8B and Table 7). For BW/BCn, in a neutral medium, the surface became hydrophilic. The main characteristic of bacterial cellulose is its high water absorption [72], this may have occurred during immersion in water for 24 h 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. The basic medium was also responsible for reducing the hydrophobicity of the superhydrophobic coatings of fluorescent cellulose nanofibrils modified with methyltrimethoxysilane and polydimethylsilane, as observed in the study by Yi et al. [73]. In this way, as shown in Fig. 8B, the BW_{control} shows the stability of hydrophobicity in different environments.

Fig. 8. Contact angle of BW_{control}, BW/BCn and BW/BCn-SiO₂ treatments after contact with high temperature (85 °C) and low temperature (5 °C) (A); after 24 h 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).



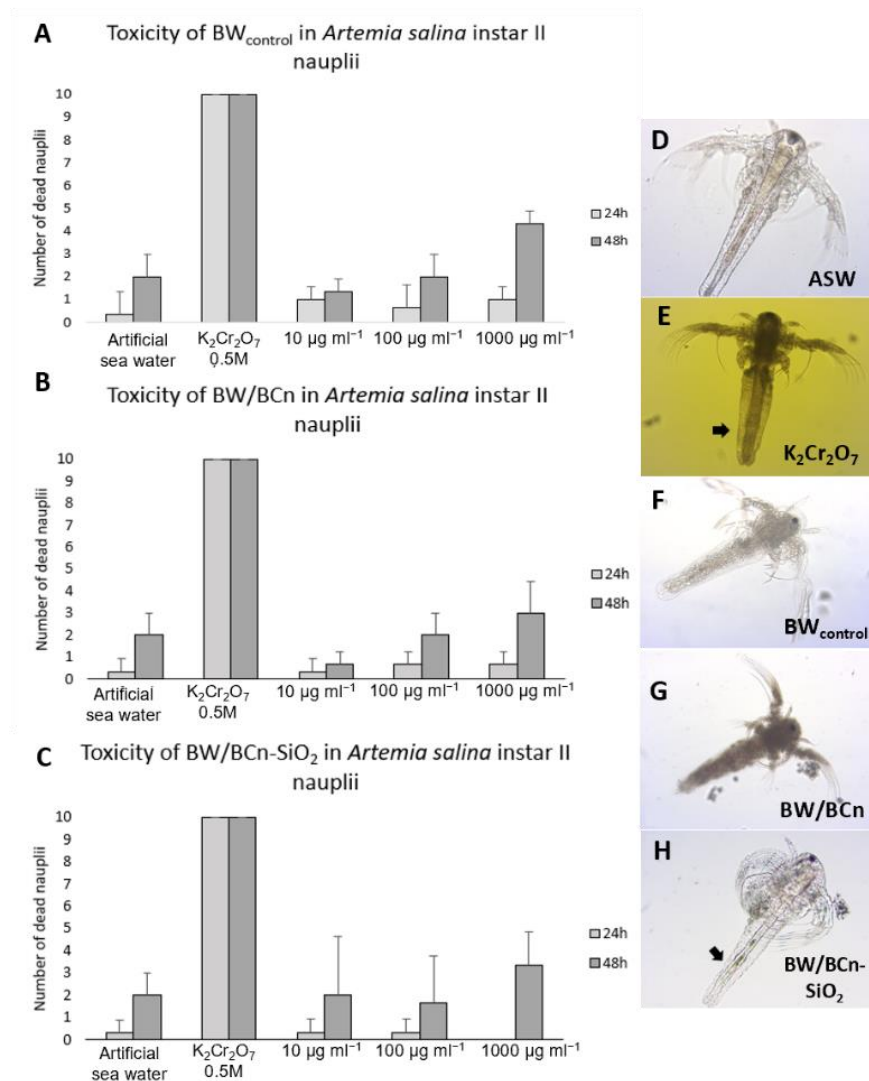
The mechanical tests were applied only to the coating that presents superhydrophobicity, BW/BCn-SiO₂. The coating showed high mechanical stability, maintaining its hierarchical structure even after ten cycles of abrasion with sandpaper under a weight of 200 g (Fig. 8C and Video 1) and scratches on the surface with the tip of the glass slide followed by successive cycles of removal of adhesive tape (Fig. 8D and Video 1). This is similar to the abrasion test result of the nanocellulose-based superhydrophobic coating applied on filter paper and wood [73]. Similarly, Yang et al. and Li et al. al. designed superhydrophobic surfaces using cellulose and lysozyme, respectively, which also withstood constant abrasive cycles [23,34].

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 [40,74]. 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 [75,76].

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 h 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 $\mu g\ mL^{-1}$.



Artificial sea water caused few deaths in nauplii exposed for 24 h (3%) and 48 h (20%) compared to animals exposed to dichromate that had 100% of lethality within 24 h of the experiment (Fig. 9A). $BW_{control}$ had its lowest mortality in nauplii exposed to 10 $\mu g\ mL^{-1}$ for 24 h and its highest mortality in animals exposed to 1000 $\mu g\ mL^{-1}$ for 48 h (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 24 h of exposure to 10 and 33% of deaths in nauplii exposed to 1000 µg mL⁻¹ for 48 h (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). 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 µg 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 [77].

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 [78]. Nauplii morphology was evaluated only in the highest concentration of each sample.

The vast majority of 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 eggshell [23]. Likewise, Wang et al. studied the liquid repellency of carnauba wax and beeswax derivatives and confirmed by cytotoxicity tests that the waxes are not toxic to fibroblastic cells [79]. Zhang et al. evaluated the modification of beeswax with coffee lignin and did not identify toxic levels [80].

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 [81]. The color and opacity parameters of the packaging are influenced by the chemical composition or molecular weight and morphology of the compounding material. Table 8 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 [82]. 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 [83].

Table 8. 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 ± 1.30^c	86.32 ± 1.28^a	6.61 ± 0.36^a	0.15 ± 0.02^c
BW/BCn	12.55 ± 0.33^b	82.53 ± 0.38^b	15.57 ± 0.88^b	0.91 ± 0.01^a
BW/BCn-SiO ₂	15.63 ± 0.64^a	79.38 ± 0.64^c	17.24 ± 0.80^b	0.61 ± 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 [4,84]. 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 [43]. 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.

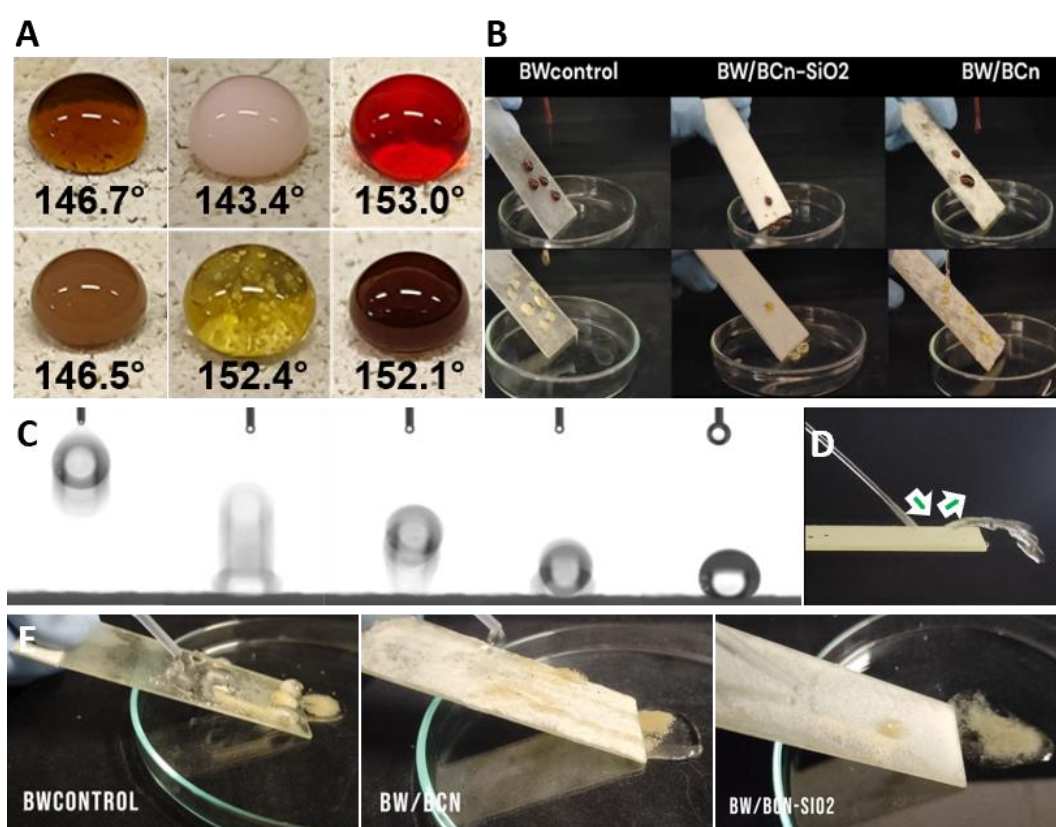
According to Fig. 10A, all food droplets applied under the surface have a spherical shape, including coffee, yogurt, colored water, chocolate milk, honey, and chocolate coating, regardless of their composition or viscosity [21]. However, in addition to water, only foods with higher viscosity had angles 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 [85]. 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 2). 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 2). The results show that the superhydrophobic coating is capable of repelling not only Newtonian liquids, but also non-Newtonian liquids with high compositional complexity [69].

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 [86]. 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 [21]. The trajectory of the drop on the surface demonstrates the superhydrophobic effect of BW/BCn-SiO₂ in this model. Fig. 10C (Video 3) 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 [86]. 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 [87]. As a result, a jet of water can bounce off the coating without leaving a trace (Fig. 10D and Video 4). A colorimetric impermeable coating based on starch nanoparticles, stearic acid and anthocyanin presented adequate behavior to the Cassie-Baxter model, confirming an entrapment of air pockets between the roughness formed by the micro/nanostructure similar to pomegranate pulp. The adhesion of the stearic acid and air pocket layer allowed the coating to exhibit considerable ability to repel liquid foods [88].

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 [87]. 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 5). 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. The same self-cleaning performance was found by Zheng et al. to the hydrophobization of cotton fabrics coated with chitosan and tannic acid treated with polydimethylsiloxane. The self-cleaning fabric remained stable after 8 cycles [89].

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

We present an entirely new way of functionalizing bacterial cellulose nanofibrils with SiO₂, with the aim of making cellulosic materials more compatible with non-polar compounds. The SEM images and the chemical clusters presented in the FTIR show a composite different from bacterial cellulose, with a cluster of SiO₂ particles on the surface of the fibers. The functionalized cellulosic material was incorporated with beeswax to prepare a superhydrophobic coating. The SiO₂ nanofibrils/particles were responsible for adding a nanometric structure to the surface, obtaining a material with a contact angle of 153° and a sliding angle of 3°, with high opacity due to the formed roughness, capable of repelling water even after withstand intense mechanical tests (abrasion with sandpaper, scratches with a sharp instrument and adhesion with adhesive tape) and under storage at a temperature of 5°. After toxicological tests with *Artemia salina*, the coating did not show toxicity in the different concentrations used, demonstrating its potential in applications in the food area. The surface with superhydrophobic property prevented the adhesion of liquid foods with high viscosities, such as yogurt, honey and chocolate coating. In addition, the coating showed self-cleaning properties, which potentially improves the functional performance of the surface. Therefore, the results obtained demonstrate how promising and innovative the method of functionalization of cellulosic materials of bacterial origin using silicon-based compounds is, showing a high potential for applicability on packaging surfaces with superhydrophobic and repellent characteristics, with the aim of reducing the adhesion of organic residues inside food packages.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

The main author is grateful for Embrapa Tropical Agroindustry and 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] M. Ruzi, N. Celik, M.S. Onses, Superhydrophobic coatings for food packaging applications: A review, *Food Packag Shelf Life*. 32 (2022) 100823. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2022.100823>.
- [15] I. Aadnan, O. Zegaoui, A. El Mragui, J.C.G.E. da Silva, Physicochemical and photocatalytic properties under visible light of ZnO-bentonite/chitosan hybrid-biocomposite for water remediation, *Nanomaterials*. 12 (2022) 102. <https://doi.org/10.3390/nano12010102>.
- [16] 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.
- [17] 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>.
- [18] 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>.
- [19] 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>.
- [20] 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>.
- [21] 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>.
- [22] 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>.
- [23] 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>.

- [24] 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>.
- [25] A. Freitas, P. Sousa, N. Wurlitzer, Alternative raw materials in kombucha production, *Int J Gastron Food Sci.* 30 (2022) 100594. <https://doi.org/10.1016/j.ijgfs.2022.100594>.
- [26] A. Agüero, D. Lascano, J. Ivorra-Martinez, J. Gómez-Caturla, M.P. Arrieta, R. Balart, Use of bacterial cellulose obtained from kombucha fermentation in spent coffee grounds for active composites based on PLA and maleinized linseed oil, *Ind Crops Prod.* 202 (2023) 116971. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.116971>.
- [27] Á. Agüero, E. Corral Perianes, S.S. Abarca de las Muelas, D. Lascano, M. del M. de la Fuente García-Soto, M.A. Peltzer, R. Balart, M.P. Arrieta, Plasticized Mechanical Recycled PLA Films Reinforced with Microbial Cellulose Particles Obtained from Kombucha Fermented in Yerba Mate Waste, *Polymers (Basel)*. 15 (2023). <https://doi.org/10.3390/polym15020285>.
- [28] 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>.
- [29] 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>.
- [30] 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>.
- [31] 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>.
- [32] 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>.
- [33] 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>.
- [34] 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>.
- [35] F. Mohammadkazemi, M. Azin, A. Ashori, Production of bacterial cellulose using different carbon sources and culture media, *Carbohydr Polym.* 117 (2015) 518–523. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.10.008>.
- [36] N. Forsman, A. Lozhechnikova, A. Khakalo, L.S. Johansson, J. Vartiainen, M. Österberg, Layer-by-layer assembled hydrophobic coatings for cellulose nanofibril films and textiles,

made of polylysine and natural wax particles, *Carbohydr Polym.* 173 (2017) 392–402. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.06.007>.

- [37] J.R.P. Rodrigues, K.W.E. Miranda, S.I. de Oliveira Neto, A.M.M.T. Galvão, A.W. de O. Araújo, T.M. de Souza, G.C.B. Chinelate, Resíduo agroindustrial de soro de leite como solvente ecologicamente correto na elaboração de filme hidrocoloidal biopoliméricos: estudo das propriedades ópticas, *Research, Society and Development.* 11 (2022) e254111739189. <https://doi.org/10.33448/rsd-v11i17.39189>.
- [38] ASTM, Standard Practice for Calculating Yellowness and Whiteness Indices from Instrumentally Measured Color Coordinates, 06 (2000) 1–5.
- [39] 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).
- [40] 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>.
- [41] ASTM, Standard Test Method for Surface Wettability and Absorbency of Sheeted Materials Using an Automated Contact Angle Tester, 99 (2003) 1–7.
- [42] ASTM, Standard Test Methods For Rating Adhesion by Tape Test, 6 (1995) 351–356.
- [43] 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>.
- [44] 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>.
- [45] 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>.
- [46] 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>.
- [47] 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>.
- [48] 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>.

- [49] 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>.
- [50] 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>.
- [51] 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>.
- [52] N. Vieceli, 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>.
- [53] 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>.
- [54] 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>.
- [55] 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>.
- [56] 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>.
- [57] 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>.
- [58] 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>.
- [59] 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>.
- [60] 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>.

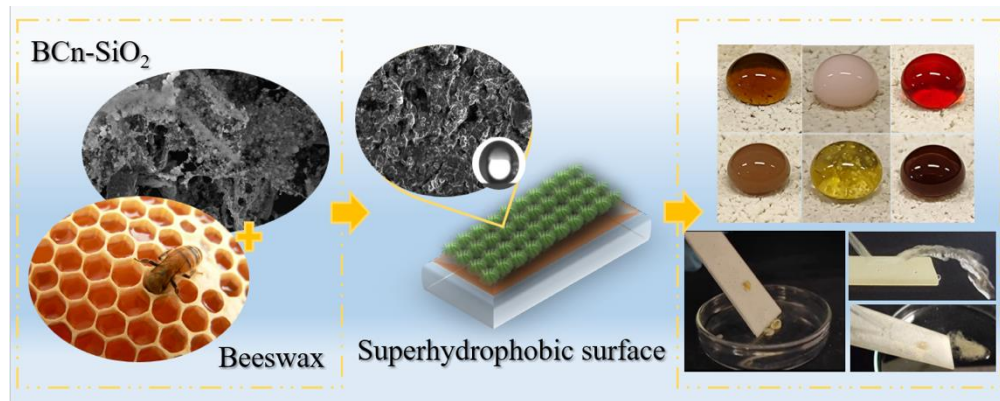
- [61] Z. Luo, H. Zhang, X. Gao, T. Xu, Y. Fang, Z. Zhang, Fabrication and characterization of form-stable capric-palmitic-stearic acid ternary eutectic mixture/nano-SiO₂ composite phase change material, *Energy Build.* 147 (2017) 41–46.
<https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2017.04.005>.
- [62] B.S. Kauldhar, 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>.
- [63] 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>.
- [64] 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>.
- [65] 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>.
- [66] D.L. Pavia, G.M. Lampman, G.S. Kriz, J.R. Vyvyan, *Introdução à Espectroscopia*, 4. ed., CENGAGE Learning, São Paulo, 2010.
- [67] 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>.
- [68] 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>.
- [69] 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>.
- [70] F. Yu, K. Wang, H. Li, L. Peng, Superhydrophobic and ethylene scavenging paper doped with halloysite nanotubes for food packaging applications, *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp.* 656 (2023) 130457. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.130457>.
- [71] X. Ruan, T. Xu, D. Chen, Z. Ruan, H. Hu, Superhydrophobic paper with mussel-inspired polydimethylsiloxane-silica nanoparticle coatings for effective oil/water separation, *RSC Adv.* 10 (2020) 8008–8015. <https://doi.org/10.1039/c9ra08018j>.
- [72] 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>.
- [73] K. Yi, S. Fu, Y. Huang, Nanocellulose-based superhydrophobic coating with acid resistance and fluorescence, *Prog Org Coat.* 168 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2022.106911>.
- [74] 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>.

- [75] 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.
- [76] 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>.
- [77] 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>.
- [78] S.K. de P. Pinheiro, A.K.M. Lima, T.B.A.R. Miguel, S. Pireda, P.B.A. Fechine, 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>.
- [79] 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>.
- [80] 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>.
- [81] 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>.
- [82] 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>.
- [83] 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>.
- [84] 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>.
- [85] 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>.
- [86] 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>.

- [87] 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>.
- [88] F. Wang, R. Ma, Y. Tian, Facile fabrication of thermostable and colorimetric starch-based waterproof coating with edible organic materials, *Food Chem.* 382 (2022) 132269. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.132269>.
- [89] G. Zheng, Y. Cui, Z. Jiang, M. Zhou, Y. Yu, P. Wang, Q. Wang, Superhydrophobic, photothermal, and UV-resistant coatings obtained by polydimethylsiloxane treating self-healing hydrophobic chitosan-tannic acid surface for oil/water separation, *Chemical Engineering Journal*. 473 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.145258>.

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 BC foi utilizada de duas maneiras diferentes e, a partir delas, foram estudadas três formulações de revestimentos SH. Primeiramente, as membranas de BC foram trituradas em um liquidificador, denominada como BC_{in natura}. Uma parte da BC_{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 BC_{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 BC, 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 BC 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 BC

Celulose Bacteriana	Pré-tratamento	Tensoativo	Ângulo de contato com a água
BC _{pó}	Secagem e trituração em moinho coloidal		82,7°
	Secagem, trituração e hidratação em 5% (v/v) de água por 5 min.	Tween 80 5% m/m	89,5°
BC _{in natura}	Trituração em liquidificador		80,6°

Fonte: De autoria própria

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 BC 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 BC foram semelhantes o que foi descrito nos itens 4.2.1 a 4.2.3. Contudo, a 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 BC, de acordo com estudos realizados é de aproximadamente 10%. Dessa forma, a suspensão de nanofibrilas tinha uma maior concentração de CMC e BC após a liofilização. A partir disso, a metodologia para o processo de silanização com SiO_2 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 BC silanizada com SiO_2 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°

Fonte: De autoria própria

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 $\geq 150^\circ$).

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 SiO₂	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: De autoria própria

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.